

熱応答性高分子の光熱マニピュレーション

2020 年 9 月

相原 一生

目次

第 1 章	序論	1
1.1	光熱変換の重要性	1
1.2	非接触マニピュレーション	2
1.2.1	光熱マニピュレーション	2
1.2.2	光トラッピング	3
1.2.3	気・液、液・液界面を利用したマニピュレーション	5
1.3	熱応答性高分子の特性と応用	7
1.4	本論文の概要	10
第 2 章	原理と理論計算	11
2.1	局在表面プラズモン共鳴(LSPR)	11
2.2	Mie 理論	12
2.3	LSPR における分散関係	14
2.4	ラマン分光法	17
2.5	熱伝導方程式 と Navier-Stokes 方程式	18
2.6	まとめ	21
第 3 章	実験結果と考察	22
3.1	サンプル作製方法	22
3.2	実験装置	23
3.3	暗視野顕微鏡下で観察した局所加熱による熱応答性高分子の相分離挙動	25
3.4	ラマンスペクトル測定によるナノスケールにおける相分離のメカニズム解明	30
3.5	数値シミュレーションによる液滴成長メカニズムの解明	45
3.6	液滴のマニピュレーションとナノスケールにおける熱重合の検討	48
3.6.1	xy 方向のマニピュレーション	48

3.6.2 z 方向のマニピュレーション	53
3.6.3 ナノスケールにおける熱重合	57
3.7 光トラッピングを利用した金ナノ粒子の配列.....	59
3.8 まとめ.....	72
第 4 章 まとめと今後の課題	73
参考文献	74
謝辞	97
付録 1 数値シミュレーション(COMSOL)	98
付録 2 レーザー強度の算出方法	101
付録 3 脱気方法.....	104
研究業績一覧	106

第 1 章 序論

1.1 光熱変換の重要性

光エネルギーは電気エネルギーや化学エネルギー、熱エネルギーに変換されて活用されている。Fig. 1.1 に示すように、光エネルギーから電気エネルギーに変換される場合は太陽光発電、化学エネルギーに変換される場合は光合成、熱エネルギーに変換される場合は温水器などで利用されている。太陽光発電において、光エネルギーが熱エネルギーに変換される光熱変換は電気エネルギーに変換される効率を下げるマイナスの変換としてみなされる。その一方で、光熱変換については太陽光をうまく利用した研究が盛んになされている。例えば、金属ナノ粒子やポリウレタンのナノ化合物を使って太陽光を熱エネルギーへと変換し、その熱で煮沸させて水道水を飲料水へと変える技術¹⁻⁴が挙げられる。ナノ粒子とはナノメートルサイズの粒子のことであり、バルクサイズでは有さない特有の性質を持つため研究対象となることが多い。金属ナノ粒子を使った場合

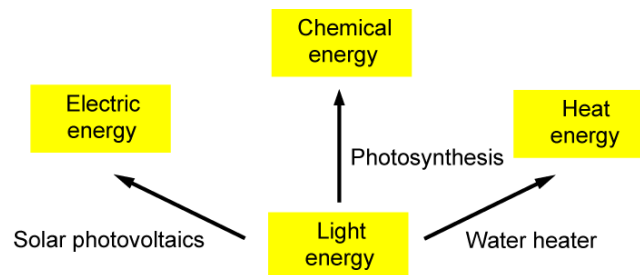


Figure 1.1 The conversion of light energy.

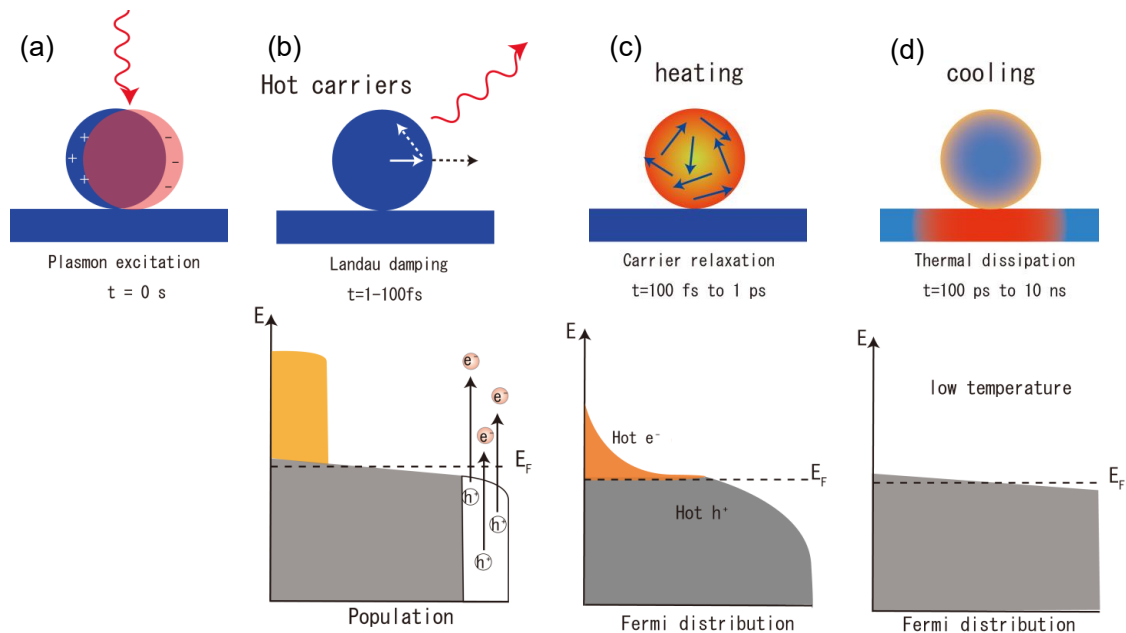


Figure 1.2 (a) Plasmon excitation (b) Landau damping (c) carrier relaxation (d) thermal dissipation⁷.

で最も研究対象となるのは局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用するものである。LSPR とは、金属ナノ粒子内部の自由電子が入射光の電場と共鳴して集団的な振動を起こす現象である。その過程をまとめたものが Fig. 1.2 である⁵⁻⁷。(a) は金属ナノ粒子に光照射したとき、(b) はホットキャリアの生成とランダウ減衰、(c) は電子の熱緩和、(d) は熱の消失を示す。レーザーを金属ナノ粒子に照射して光励起された電子の集団運動の LSPR によってランダウ減衰が起こるとともに高いエネルギーを持つ電子、いわゆる、ホットキャリアが生成される。その後、その電子の熱緩和によって金属ナノ粒子が加熱された状態になる。LSPR により電場増強や光閉じ込め効果、光アンテナ効果が起こるため、これらを応用した太陽電池の効率向上に向けた研究が発展している⁸。

光熱変換は入力エネルギーが光であるため、物質に非接触でエネルギーを与えることができるという優れた利点がある。これは医療分野で注目されている特徴である。例えば、金属ナノ粒子をがん細胞に運び、そこにレーザー照射することで光熱変換を起こしてがんを死滅させる光熱がん治療が盛んに研究されている⁹⁻¹²。ほかにも薬剤を治療箇所へ運び、レーザー加熱によって薬剤を放出するドラッグデリバリー^{13,14}なども活発に研究が進んでいる。これらは人間の生命に関わる研究であり実用が期待される。金属ナノ粒子を用いた光熱変換はバルクの金属の光熱変換とは異なり、局所的な温度場を形成することができる¹⁵⁻²⁰。局所的な温度場が形成されると必要な箇所のみを加熱できるほか、温度勾配による熱対流を発生することも可能である²¹⁻²⁴。

1.2 非接触マニピュレーション

一般的に物を動かすときは物をつかんだり物に力を加えたりする。しかし、非接触で物を動かすことができる場合がある。それは光熱変換を利用した物質操作と光の圧力を利用した物質操作である。それらの非接触な物質移動の原理とその応用について記述する。

1.2.1 光熱マニピュレーション

2002 年に Braun らが DNA 水溶液に 1064 nm のレーザーを照射することで水を直接加熱して Fig. 1.3a に示すような①や④の横方向の熱泳動、②の自然対流、③のような縦方向の熱泳動を発生させることで基板に DNA を集積することに成功し、溶質の分子量によって分離が可能であることを示した²⁵。熱泳動とは温度勾配によって生じる力のことであり、その力の大きさ J は以下の式で表される。

$$J = -cD_T \nabla T \quad (1-2-1)$$

c は溶液の濃度、 D_T は熱拡散係数を表し、熱拡散係数 D_T を並進質量拡散係数 D で割っ

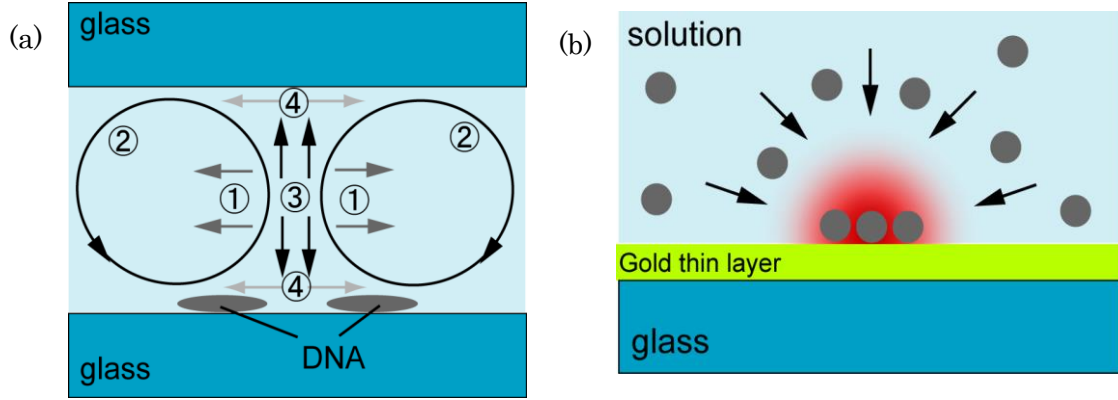


Figure 1.3 (a) The mechanism of thermophoretic accumulation in the center is an interplay of lateral thermophoresis ①, ④ and axial thermophoresis ③ with natural convection ②. (b) Photothermal manipulation used with gold thin layer.

た値をソーレー係数 S_T とよぶ。ソーレー係数が正の場合は温度の高い方から低い方へ、負の場合は温度が低い方から高い方へ溶質が移動することが知られている²⁶⁻³⁰。この研究がきっかけとなり、光熱マニピュレーションが研究されるようになった³⁰⁻³⁴。主に熱泳動を利用した分子の捕捉³¹や分類^{30,32,33}の研究が発展する一方で、熱対流を用いて熱泳動の力を実験的に求めようとする研究³⁴も始まった。これらの研究が進むにつれて、光熱変換の効率を求めて金薄膜や金ナノアイランド^{28,29,35-42}、特殊な金ナノ構造^{43,44}を用いた光熱マニピュレーションの研究へと進展した。これらの金ナノ構造にレーザー光を集光することで光熱変換されて局所的な温度場を形成し、熱泳動や熱対流を利用して水溶液中のコロイドや微粒子の捕捉を可能にしている(Fig. 1.3b)。

1.2.2 光トラッピング

ここまで光熱マニピュレーションについて記述した。しかし、微粒子や微生物のマニピュレーションで現在注目を集めているのは光トラッピングである。1986年にAshkinが光の勾配力を提唱して⁴⁵光トラッピングを世間に広めることで、多くの研究者が光トラッピングの研究に没頭した⁴⁶⁻⁴⁹。その結果、特に医療分野で応用されるようになった。その功績が認められ、2018年にはノーベル物理学賞を受賞された。光トラッピングは光圧 F によって起こると考えられており、以下の式で与えられる⁴⁵。

$$F = \frac{1}{2} \alpha \nabla E^2 + \alpha \frac{\partial}{\partial t} (E \times B) \quad (1-2-2)$$

$$\alpha = 4\pi r^3 \epsilon_m \frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \quad (1-2-3)$$

α は捕捉対象物の分極率、 E は入射光の電場密度、 B は入射光電場の磁束密度、 r は捕捉対象物の半径、 ϵ_m は周囲媒体の誘電定数、 n_p は捕捉対象物の屈折率、 n_m は周囲媒体の

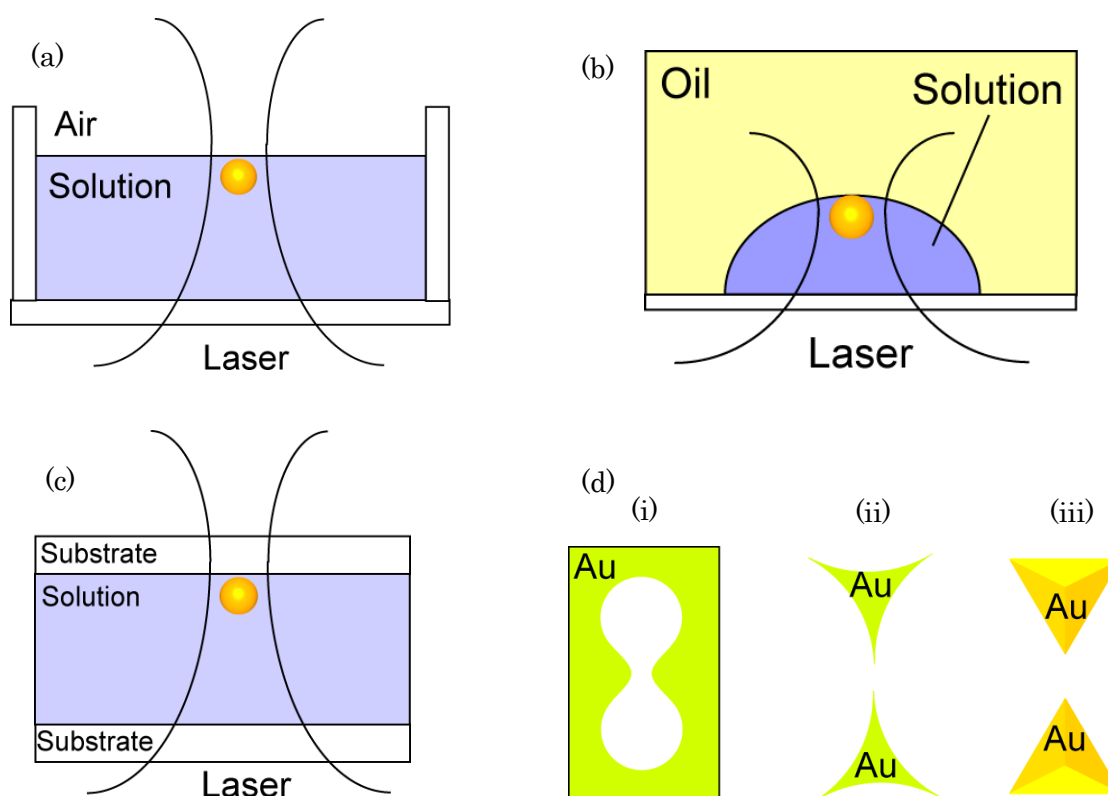


Figure 1.4 The model of optical trapping at (a) air/solution, (b) oil/solution (c) substrate/solution interface. (d) (i) The double nanohole aperture in a gold film. (ii) The bowtie gold nanostructure. (iii) The gold pyramidal nanodimers.

屈折率を表す。式(1-2-2)の第一項は勾配力、第二項は散乱力とよばれる。勾配力とはレーザー光の集光点に物質を引き寄せる力であり、散乱力とは光圧によって物質を押し出す力である。一般的に散乱力は勾配力に比べて小さく、無視できる場合もある。式(1-2-2)から勾配力も散乱力も分極率 α に依存していることがわかる。これまで脂質小胞^{50,51}やアミノ酸⁵²、カーボンナノチューブ⁵³、金ナノ粒子^{48,54}、ポリスチレン球⁵⁵、高分子⁵⁶など様々なものが光トラッピングによって捕捉されてきた。このような研究が進むにつれて光トラッピングは生命科学の分野で重要な技術となった。特に、DNA のばね定数測定などに応用される⁵⁷。上述したように、 α は捕捉対象物の半径の三乗すなわち体積に依存していることから、捕捉対象物の大きさがマイクロメートルオーダー以下の場合には捕捉が難しい。しかし、この問題を解決するために、気-液⁵⁸⁻⁶⁰(Fig. 1.4a)、液-液⁶¹(Fig. 1.4b)、固-液界面^{59,62-64}(Fig. 1.4c)を利用して散乱力を高める方法や金ナノ構造を利用して電場を増強させる方法⁶⁵⁻⁷²(Fig. 1.4d)が提案されている。これらの方法を用いることで、直径 100 nm 以下の微粒子の捕捉⁵²やリゾチームなどの結晶化⁶¹に成功した。金ナノ構造を用いた光トラッピングでは金の光熱変換によって熱が発生するので、光トラッピングの研究において熱による影響について議論され始めている^{41,73}。また、熱の影響を受けにくくするために、ブラックシリコンを用いた新たな光トラッピングの

研究も進められている⁷⁴。

1.2.3 気-液、液-液界面を利用したマニピュレーション

光トラッピングの研究だけでなく、光熱マニピュレーションについても溶液中^{75,76}(Fig. 1.5a)または金属薄膜上^{24,77-80}でバブルを発生させることによる気-液界面で発生する熱対流を利用した研究(Fig. 1.5b)が進んだ。レーザー照射によって局所加熱を起こし、マイクロバブルを発生させることで気-液界面を形成する。その界面で生じる熱対流を利用して、グリシンの結晶化やマイクロ領域におけるパターンニング形成を誘発させることができる。熱対流は主に自然対流とマランゴニ対流の二つがある。自然対流は溶液全体をかき混ぜるように働く熱対流で、マランゴニ対流は気-液、液-液界面における界面張力が働くことによって生まれる局所的な熱対流である。一般的に、マランゴニ対流は自然対流に比べ3桁ほど速い⁸¹。そのため、光熱マニピュレーションにおいてマランゴニ対流は非常に効果的な力となりうる。レーザー加熱によって気-液界面を形成させるためにはバブルの発生条件を把握しておくことが重要である。単一金ナノ粒子を用いたバブルの発生とそのしきい値についてはすでに報告されており⁸²⁻⁸⁴、実験的かつ数値計算によって熱対流の速度や方向が明確になっている(Fig. 1.5c)。同様に、金薄膜

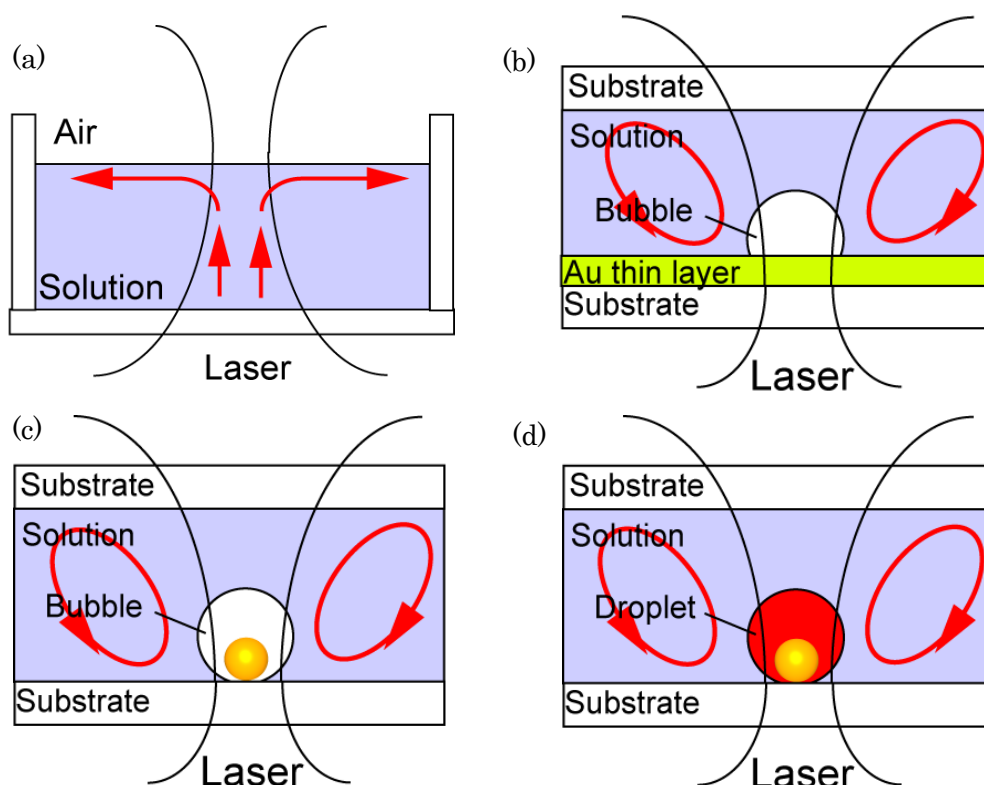


Figure 1.5 The model of photothermal manipulation at (a) air/solution, (b) Au thin layer/bubble/solution (c) AuNP/bubble/solution (d) droplet/solution interface. Red arrows mean Marangoni convective flow.

を用いたレーザー加熱によって発生したバブルを利用した光熱マニピュレーションについてもメカニズムは既に報告されている^{77,80}(Fig. 1.5b)。発生したバブルの大きさによってマランゴニ対流の速度は異なるが、Fig. 1.5b と c のモデルにおけるマランゴニ対流の速度はほぼ同じであるのに対し、同じ気-液界面でも Fig. 1.5a のモデルでは対流方向が異なり、速度も 3 桁ほど遅いと報告されている⁸¹。対流速度を決める重要なファクターである界面張力 γ は以下の式で表される。

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_T \quad (1-2-4)$$

F は自由エネルギー、 S は表面積を表す。水-空気界面の界面張力は以下の式で見積もられる。

$$\gamma = 7.57 \times 10^{-2} - 1.48 \times 10^{-4} \times \Delta T \quad [N/m] \quad (1-2-5)$$

式(1-2-5)からわかるように界面張力は温度勾配に強く依存しているため、温度勾配がマランゴニ対流の速度に影響を与える。Fig. 1.5a のモデルは Fig. 1.5b, c に比べ温度が上がりにくく温度勾配が小さいため対流速度が非常に遅くなる。したがって、光熱マニピュレーションの観点から Fig. 1.5b, c の方が優れているといえる。しかし、バブル内は高温のため金ナノ粒子は融解してしまう⁸⁵場合がある。一方、純水の場合ではスーパーヒーティングとよばれる領域が存在し、100℃を超えてもそこまで到達しなければバブルは発生しないといくつか報告されている^{17,83,86,87}。Fig. 1.6 の A-C はバイノーダル分

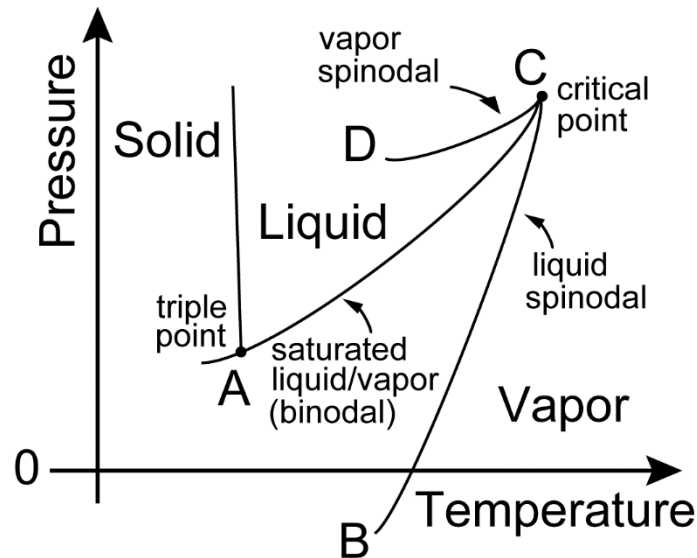


Figure 1.6 Pressure vs temperature projection of the thermodynamic phase diagram including the stability limits for superheated liquid and subcooled vapor⁸⁷.

解における、B・C・D はスピノーダル分解における液体と気体の境界を表しており、スーパーヒーティングは B・C の境界を超える温度で起こる。よって、沸点が 100℃の水のはずがスーパーヒーティングにより 100℃を超えてもバブルが発生しないという現象が起こるのである。

著者らの研究グループでは、Fig. 1.5d のように液-液界面形成によるマランゴニ対流を利用した光熱マニピュレーションを報告した^{22,23,88}。これらは熱応答性高分子の相分離挙動を利用し、液-液界面を形成させた光熱マニピュレーションを試みている。液-液界面を利用する理由などについては 1.4 節で述べる。Fig. 1.5b で発生するマランゴニ対流よりも Fig. 1.5d で発生するマランゴニ対流の方が対流速度は遅い^{21,89}。しかし、高分子や微粒子を十分に捕捉可能であるため、光熱マニピュレーションが可能と考えた。他にも温度勾配による熱浸透圧⁹⁰⁻⁹³や熱泳動^{20,94,95}を利用した光熱マニピュレーションが数多く報告されているため、それらの駆動力についても検討を加えた。

1.3 熱応答性高分子の特性と応用

本学位論文の研究では、液-液界面を形成するために熱応答性高分子を用いた。熱応答性高分子は、溶液中で、それに固有の温度を境に均一相状態と相分離状態との転移挙動を示す。バルクでこの現象が確認されている⁹⁶⁻¹⁰⁰のはもちろんであるが、ブラシ状^{101,102}やナノサイズ¹⁰³⁻¹¹¹など単一分子レベルでの相分離挙動の研究が進んでいる。このうち、高温側が相分離状態になる場合(Fig. 1.7a)を下限臨界溶液温度(LCST)型、低温側が相分離状態になる場合(Fig. 1.7b)を上限臨界溶液温度(UCST)型という。代表的な熱応答性高分子について、これらの臨界溶液温度を Table 1.1 に示す¹¹²。本研究では、UCST を持つ物質の報告例が少なく入手が困難であるため、LCST を持つ高分子を使用した。以降、LCST を持つ熱応答性高分子に絞って話を進める。

Table 1.1 Selected polymers with LCST or UCST behavior in the region interesting for biomedical applications¹⁰⁵.

Polymer	Phase transition temperature in aqueous solution
LCST behavior:	
Poly(N-isopropylacrylamide)	30-34°C
Poly(N,N-diethylacrylamide)	32-34°C
Poly(methyl vinyl ether)	37°C
Poly(N-vinylcaprolactam)	30-50°C
Block copolymer of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide)s	20-85°C
Poly(pentapeptide) of elastin	28-30°C
UCST behavior:	
Polyacrylamide and polyacrylic acid IPN	25°C

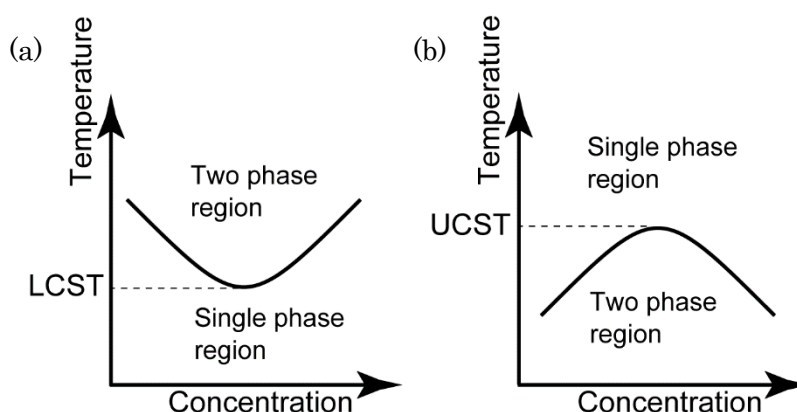


Figure 1.7 Phase diagrams for polymer solution (a) lower critical solution temperature (LCST) behavior and (b) upper critical solution temperature (UCST) behavior.

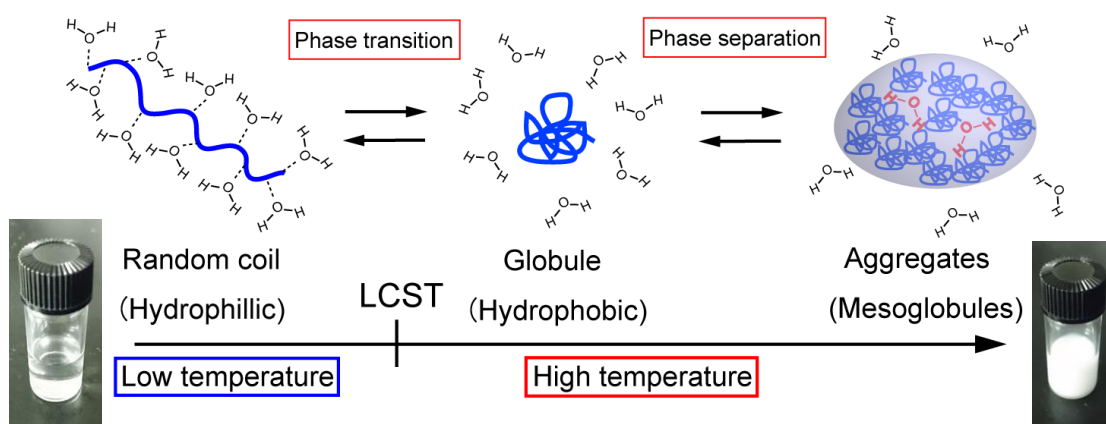


Figure 1.8 Phase transition/separation of thermoresponsive polymer.

熱応答性高分子は Fig. 1.8 に示すように、LCST 以下の溶液中では、高分子鎖は水分子との水素結合によって水和し、ランダムコイルとよばれる形態となる。一方、LCST 以上の溶液中では、水素結合が弱まって高分子鎖は脱水和し、グロビュールとよばれる形態となる。この状態変化を相転移とよぶ。グロビュール状態の分子は疎水性相互作用によってグロビュール同士が凝集し、疎水相(液滴)を形成する。近年では、ランダムコイルからグロビュールに転移するまでにモルテングロビュールとよばれる状態が存在することがいくつか報告されている^{113,114}。LCST は、対象となる高分子溶液の温度を変化させたときの高分子の大きさを測定することで決定されている¹¹⁵。しかし、どの大きさで LCST と定義するか定まっていないため、固定値として算出することが難しい。また、Fig. 1.7 で示されるように温度によって分離される溶液の濃度が変わることが報告されており¹¹⁶⁻¹²¹、これらは物質によって固有の挙動を示す。溶媒が水ではなく有機溶媒であっても、熱応答性高分子は有機溶媒と水素結合することはできるため、有機溶媒を使った相分離挙動を観測することはできる。しかし、溶媒が水の場合とは LCST が異なるため注意が必要である。

熱応答性高分子の代表例であるポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)は

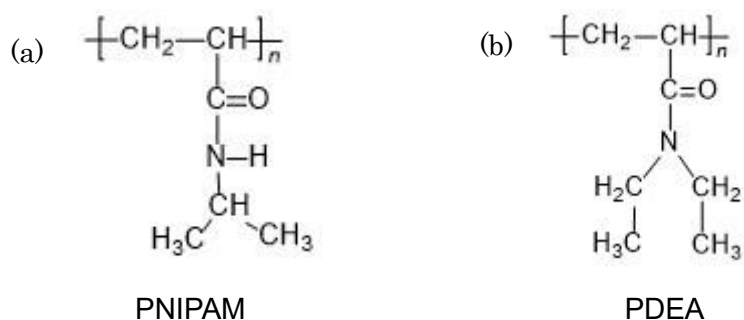


Figure 1.9 Structural formula of (a) poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and (b) poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PDEA).

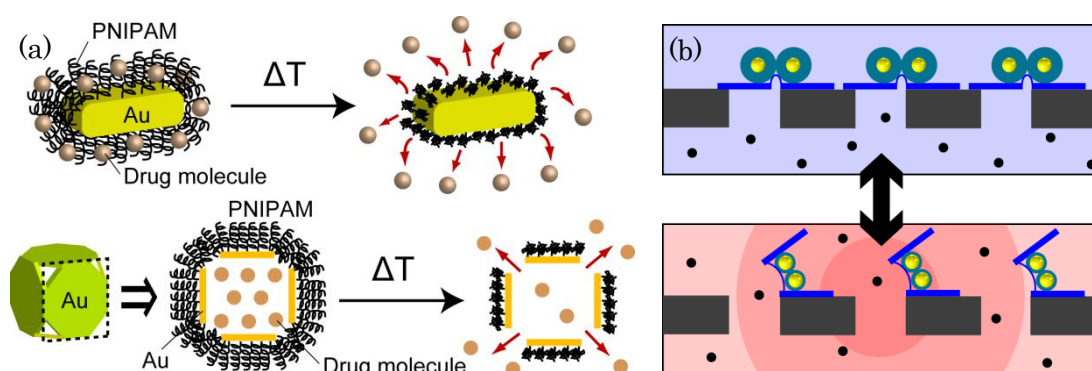


Figure 1.10 The applications for PNIPAM. (a) Drug delivery systems used gold nanostructures. (b) Actuating nanotransducers-powered nanomachines.

1968 年に Heskins と Guillet によって PNIPAM 水溶液の相転移・相分離について初めて報告され¹²²、LCST が 32℃と人間の体温に近いことから、幅広い分野で応用が期待されている。構造式を Fig. 1.9a に示す。最も注目されている応用例がドラッグデリバリーである^{14,123–125}。Fig. 1.10a のように金ナノロッドや金ナノケージに PNIPAM を修飾させて薬剤を閉じ込め、レーザー加熱によって相転移させると薬剤が放出されるという仕組みのドラッグデリバリーの提案が多い。他にも Fig. 1.10b のような PNIPAM の相転移による収縮を利用した透過選択性を持たせた半透膜なども提案されている¹²⁶。これらのように PNIPAM を医療分野で応用させるためには、PNIPAM 分子の性質を単一分子レベルで正確に理解しておく必要がある。金属ナノ粒子に PNIPAM を修飾させて分散させたコロイド溶液の吸収・透過スペクトルや動的光散乱による粒子の大きさの測定^{127–136}、ラマン散乱や SERS の測定^{137–139}、散乱スペクトルや散乱画像による計測^{22,23,140–147}、PNIPAM に蛍光色素を取り込ませることによる蛍光スペクトル測定^{148–150}など多くの基礎研究が進められた。他にも AFM による粒径の測定¹⁵¹や X 線散乱測定¹⁵²、液-液界面を利用した測定¹⁵³など幅広く研究されている。これらによって PNIPAM の収縮力や LCST が明確となった。

PNIPAM が研究されている一方で、PNIPAM の構造式に非常に似た熱応答性高分子

がある。それはポリ *N,N*-ジエチルアクリルアミド(PDEA)である。PDEA の構造式を Fig. 1.9b に示す。温度によって相転移を示す最も重要な構造はアミド結合である。PNIPAM は水素原子と結合しているが PDEA は水素原子と結合していないという重要な違いがある。そのため PNIPAM と PDEA を比較することで、より詳細な相分離メカニズムの違いを評価できると考えた。PDEA も古くから研究されている高分子であり、LCST は 33°C と報告されている¹⁵⁴。すでにナノメカニカルカンチレバーとして応用できることが報告されており¹⁵⁵、PNIPAM 同様ドラッグデリバリーとしての応用も期待されている。

1.4 本論文の概要

本論文では光熱マニピュレーションに着目した。特に、単一金ナノ粒子を用いるとレーザー局所加熱を可能にし、非対称な温度分布を形成することが可能である。金ナノ粒子は光照射によって、金ナノ粒子内部の自由電子が集団的に振動することで局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が起こり、特有のピークを持つ散乱や吸収を含む消衰スペクトルが得られる。LSPR は金ナノ粒子の大きさや形状、周囲媒体の屈折率に依存することが知られている¹⁵⁶ため、金ナノ粒子にセンサーとしての役割をさせることも可能である。また、実験系の構築が容易な可視レーザーに対して、可視域に吸収を持つため光熱変換効率もよい。多くのメリットがあることから、本研究では単一の金ナノ粒子を用いた。光熱マニピュレーションは界面形成による熱対流を利用することで効率的に作動させることが可能であるため、熱応答性高分子の液-液相分離による液-液界面の形成に着目した。熱応答性高分子を用いた液-液界面形成による光熱マニピュレーションの実現を本研究の目的とした。そのために、まず金ナノ粒子を用いたレーザー加熱による熱応答性高分子の相分離挙動を確認した。次に、駆動力の一つとして想定される光トラッピングの寄与を調べるために台湾国立交通大学の増原研究室で研究に取り組んだ。swarming における熱対流の寄与についても検討した。最後に、液-液界面で生じる熱対流を利用した物質捕捉の捕捉力を確認するとともに、熱応答性高分子を利用した光熱マニピュレーションの実現を検討した。

第2章 プラズモン加熱の理論とシミュレーション

2.1 局在表面プラズモン共鳴(LSPR)

金属が持つ自由電子の集団運動と入射光の電場が界面で結合した結果、共鳴振動を起こす状態を表面プラズモンポラリトン(以下プラズモン)という。プラズモンには大きく分けて二種類あり、それは伝搬型表面プラズモンポラリトンと局在表面プラズモンポラリトンである。

Fig. 2.1a のように平面的な金属表面における電子の集団的振動と電磁場が協奏し、媒質の界面に沿って伝搬することを伝搬型表面プラズモンポラリトン(PSPP)という。この PSPP は入射光の電磁波との電場増強が生じることから、様々な分野で応用が期待されている。最も応用例として期待されている分野が光導波路である。光導波路とは光を伝送する光配線のようなものである。特に、誘電体導波路は可視から赤外域において損失が極めて小さく、光ファイバーのような長距離伝送に最適である。しかし、誘電体中の光波は回折限界の制約を受けるため、誘電体導波路中の光のビームサイズをナノメートルサイズに微細化することが困難だった。PSPP を応用したプラズモン導波路は、誘電体導波路の微細化の制限を超えるナノサイズの導波路を実現することが可能であることから活発に研究されている¹⁵⁷⁻¹⁶⁰。PSPP は光導波路以外にも、電場増強によって分子の信号強度が増加することから分子の種類を判別するセンサーへの応用に向けた研究¹⁶¹⁻¹⁶⁵や、光の吸収効率を上げることから太陽電池への応用に向けた研究¹⁶⁶⁻¹⁶⁸が進んでいる。

一方で、Fig. 2.1b のように金属ナノ粒子内部の自由電子の集団的振動と光の電磁場が結合した状態は、局在表面プラズモン(LSP)とよばれ、局所的に電場が著しく増強される特徴がある。LSP は古典力学の調和振動としてみなすことができる。LSP による共鳴(LSPR)がもたらすものとして、二つの重要な効果がある。一つ目は金属ナノ粒子表面に近い電場が非常に増強されることである。二つ目は粒子の電子系に与えられるエネルギーは共鳴周波数で最大で、金属ナノ粒子においては可視光でそれが起こることである。この消衰スペクトルのピークは周囲媒体の屈折率に依存し、センサーなど

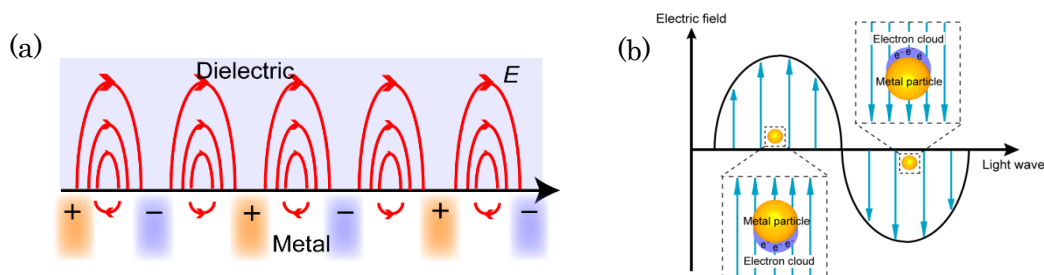


Figure 2.1 (a) Propagating surface plasmon polaritons (PSPP) (b) Localized surface plasmon (LSP).

に応用される。一つ目について特に注目されているのが表面増強ラマン散乱(SERS)¹⁶⁹⁻¹⁷¹である。SERSとは金属ナノ粒子のLSPRによって電場増強が起こるため、金属ナノ粒子に吸着した分子のラマン信号が増強される現象である。ラマン信号を 10^{14} 倍程度に増大できるので1分子のラマン信号を得ることも可能である。また、二つ目の結果として、LSPRは光アンテナ効果を生じることから、太陽電池の効率の改善^{8,172}や光触媒^{173,174}として用いられる。

2.2 Mie 理論

20世紀初期にGustav Mieによって球形の金ナノ粒子の光学特性にMaxwell方程式に基づく理論的な解釈が与えられている^{175,176}。この理論をMie理論とよぶ。入射光の波長に比べてナノ粒子の大きさが十分に小さいとき、Mie散乱はRayleigh散乱として知られる。均質の導電性の球に平面波を入射させたときの散乱場を調べると散乱、消衰、吸収断面積は以下のような式が得られた¹⁷⁷。

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2-2-1)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)[\text{Re}(a_L + b_L)] \quad (2-2-2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (2-2-3)$$

ここで、 k は入射波ベクトル、 $L = 1, 2, 3 \dots, \infty$ であり、双極子、四重極子、多重極子を意味する。Riccati-Bessel関数 ψ_L と χ_L からなるパラメータ a_L と b_L は以下の式で表される。

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (2-2-4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\chi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (2-2-5)$$

ここで、 $m = \tilde{n}/n_m$ であり、 $\tilde{n} = n_R + in_I$ は金属の複素屈折率、 n_m は周囲媒体の実部の屈折率を表す。また、 $x = k_m r$ で $k_m (= 2\pi/\lambda_m)$ は真空の波数よりむしろ媒質の波数を定義しており、 r は粒子の半径を表す。

LSPR現象の見解を得るために、式(2-2-1)～(2-2-5)より簡単な式が必要である。そこで、もしナノ粒子が入射光の波長に比べて十分に小さいと仮定すると、 $x \ll 1$ であるといえる。この場合、Riccati-Bessel関数はべき級数に近似できるので、式(2-2-4)と(2-2-5)は以下のように近似できる。

$$a_1 \approx -i \frac{2x^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (2-2-6)$$

$$b_1 \approx 0 \quad (2-2-7)$$

そして、 L が大きいとき a_L と b_L は0である。式(2-2-2)で必要とされる a_1 の実部を得るために $m = (n_R + in_I)/n_m$ を式(2-2-6)に代入すると

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{n_R^2 - n_I^2 + i2n_R n_I - n_m^2}{n_R^2 - n_I^2 + i2n_R n_I + 2n_m^2} \quad (2-2-8)$$

となる。次に、複素屈折率を複素誘電率 ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) に変換すると、

$$\varepsilon_1 = n_R^2 - n_I^2 \quad (2-2-9)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_R n_I \quad (2-2-10)$$

となる。また、 $\varepsilon_m = n_m^2$ なので、式(2-2-8)は以下のように式変形できる。

$$a_1 = \frac{2x^3}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon_2 \varepsilon_m - i(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1 \varepsilon_m - 2\varepsilon_m^2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \right\} \quad (2-2-11)$$

よって、 a_1 の実部は $\frac{2x^3 \varepsilon_2 \varepsilon_m}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$ 、 b_1 の実部は0である。

$k = 2\pi/\lambda$ 、 $\lambda_m = \lambda/\sqrt{\varepsilon_m}$ より、以上の結果を式(2-2-2)に代入すると以下ようになる。

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi \varepsilon_m^{3/2} V}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (2-2-12)$$

ここで、 V はナノ粒子の体積を表す。

同様に、式(2-2-1)は以下ようになる。

$$\sigma_{sca} = \frac{32\pi^4 \varepsilon_m^2 V^2}{\lambda^4} \frac{[\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (2-2-13)$$

式(2-2-13)からわかるように、散乱断面積は体積の2乗つまり粒子半径の6乗に比例している。散乱強度は粒子半径に依存して大きくなることがわかる。しかし、この式には

粒子の大きさに対して共鳴スペクトルのシフトを意味する項が含まれていない。これはこの近似の限界であるといえる。また、式(2-2-13)において、 $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ のとき分母が最小となるため、消衰断面積は最大の値をとる。これは LSPR の消衰断面積のピークがナノ粒子周囲の誘電率に依存していることを意味する¹⁷⁷。

実際に Mie 理論を用いて水中の金ナノ粒子の消衰・散乱・吸収スペクトルを計算した結果を Fig. 2.2a に示す。また、計算したときのモデルを Fig. 2.2b に示す。このように Mie 理論からスペクトルを簡単に見積もることが可能である。

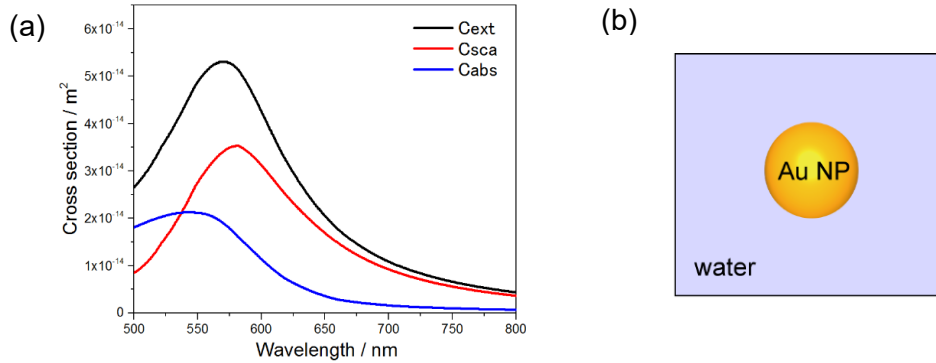


Figure 2.2 (a) Extinction, scattering, absorption spectra calculated by Mie theory and (b) the model.

2.3 LSPR における分散関係

金属ナノ粒子の分散関係 $\epsilon(\omega)$ はプラズモン共鳴の解析に非常に役に立つ。すべての電子の衝突を無視するとき、自由電子のプラズマ分散関係が議論できる。電場によって電子に働く力よりも光照射による磁場によって電子に働く力の方が十分に小さいため無視できる。運動量保存則から、以下の式が与えられる¹⁷⁸。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -e \mathbf{E}(t) \quad (2-3-1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i は i 番目の電子の位置ベクトルを表す。

$\mathbf{E}(t)$ の直交成分は角周波数 ω の時間調和関数であるとき、フックの法則から、以下の式が与えられる。

$$-\omega^2 m \hat{\mathbf{r}}_i = -e \hat{\mathbf{E}} \quad (2-3-2)$$

$\hat{\mathbf{r}}_i$ と $\hat{\mathbf{E}}$ はそれぞれ、 $\mathbf{r}_i(t)$ と $\mathbf{E}(t)$ の位相ベクトルのことである。式(2-3-2)から、

$$\hat{\mathbf{r}}_i = \frac{e}{m\omega^2} \hat{\mathbf{E}} \quad (2-3-3)$$

と式変形できる。偏極ベクトル $\hat{\mathbf{P}}$ の定義を用いると

$$\hat{\mathbf{P}} = -\sum_{i=1}^N e \hat{\mathbf{r}}_i = -\frac{e^2 N}{m\omega^2} \hat{\mathbf{E}} \quad (2-3-4)$$

となる。ここで、 N は電子の密度(単位体積当たりの電子の数)である。式(2-3-4)を用いると、電束密度 $\hat{\mathbf{D}}$ は以下の式で与えられる。

$$\hat{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \hat{\mathbf{E}} + \hat{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m \omega^2}\right) \hat{\mathbf{E}} \quad (2-3-5)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{D}} = \varepsilon(\omega) \hat{\mathbf{E}}(\omega)$ であるので以下のように定義できる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad (2-3-6)$$

プラズマ周波数 ω_p は以下の式のように定義する。

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \quad (2-3-7)$$

式(2-3-6)から明らかなが、 $\omega < \omega_p$ のとき、 $\varepsilon(\omega)$ は負の値をとる。式(2-3-6)の分散関係の微分は式(2-3-1)に基づいている。また、金と銀の電子密度 N は $N_{Au} = 5.90 \times 10^{22} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ 、 $N_{Ag} = 5.86 \times 10^{22} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ として知られる。

式(2-3-1)は電子の衝突を無視した計算式である。実際には衝突が起こるため、エネルギーの消失が起こる。このエネルギー消失を考慮すると式(2-3-1)は以下ようになる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} - \gamma m \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = -e \mathbf{E}(t) \quad (2-3-8)$$

ここで、 γ は減衰定数であり、バルク金属の場合 $\gamma = v_F/l$ で表されるが、金属ナノ粒子の場合は $\gamma(R) = v_F \left(\frac{1}{l} + \frac{A}{R}\right)$ で表される。 v_F はフェルミ速度、 l は電子の平均自由行程、 R は

ナノ粒子の半径、 A は理論上の形状に依存した値(球形に近くなるほど 1 に近づく)を表す。この式から、ナノ粒子の半径が小さくなるほど減衰定数の値が大きくなる。これは、粒子が小さければバルクよりも電子の衝突確率が高いため、小さい粒子はさらに減衰が速くなる。式(2-3-1)から式(2-3-6)を導いたように計算すると、式(2-3-8)は以下のようになる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + j\gamma)} \right] \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2-3-9)$$

これは Drude モデルとよばれている。

ここで、 $\omega \gg \gamma$ のとき、式(2-3-9)は式(2-3-6)のように近似できる。式(2-2-12)において $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m \approx 0$ と仮定すると、消光断面積は ∞ となる。つまり、 $\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m \approx 0$ のとき、消光断面積は最大となる。式(2-3-9)に $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ を代入すると

$$\omega_{max} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \quad (2-3-10)$$

ω_{max} は LSPR のピークの角周波数を表すので、

$$\lambda_{max} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1} \quad (2-3-11)$$

と式変形できる。 λ_{max} は LSPR のピークの波長を表す。式(2-3-11)から、周囲媒体の屈折率が大きくなると、長波長シフトが起こることを示している。

1973 年に Johnson と Christy は ε_1 と ε_2 を実験的に求めた¹⁷⁹。そのときのグラフを Fig. 2.3 の黒線で示す。また、式(2-3-9)で示される Drude モデルの結果を Fig. 2.3 の赤線で示す。Fig. 2.3a を見ると実験データと計算値では誤差が生じていることがわかる。この誤差を埋めるために考えられたモデルが、Lorentz モデルである。Lorentz モデルは以下の式で与えられる¹⁷⁸。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + j\gamma)} \right] \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2-3-12)$$

ここで、 ε_∞ は高周波数の誘電率を表す。Drude モデルは金属中の自由電子の近似モデルであるが、Lorentz モデルは金属中の原子に束縛された電子のモデルを表している。Fig. 2.3 の Drude モデルと Lorentz モデルのグラフは、 $\omega_p = 1.37 \times 10^{16} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ 、 $\gamma = 1.075 \times 10^{14}$

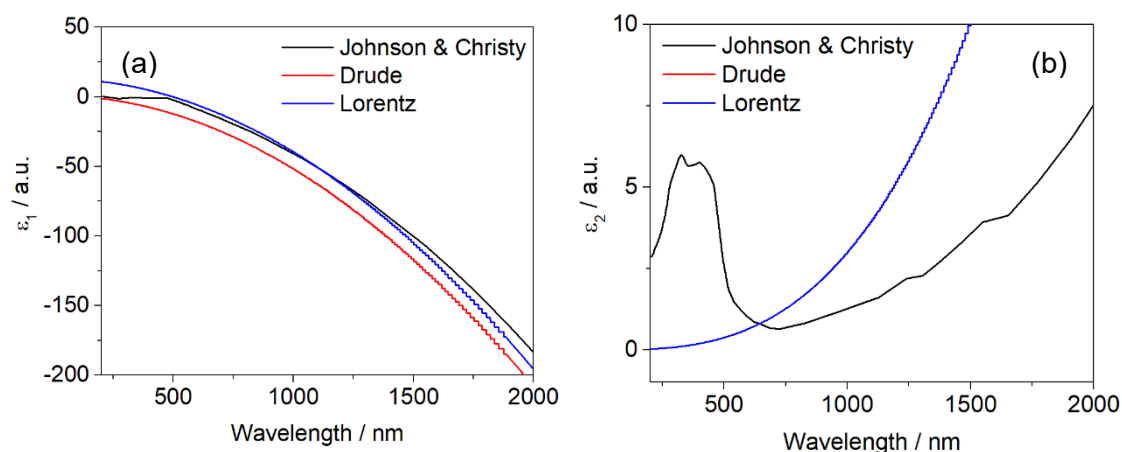


Figure 2.3 (a) ϵ_1 and (b) ϵ_2 of Johnson and Christy's experimental data (black), Drude model (red), Lorentz model (blue) as a function of wavelength.

[s^{-1}], $\epsilon_\infty = 13.2$ を用いて作成した。Fig. 2.3a のグラフから Lorentz モデルは実験値にかなり近づいたことがわかる。Fig. 2.3b は Drude モデルと Lorentz モデルの値は同じであるため、グラフが一致しており Drude モデルのグラフが見えなくなっている。実験値と計算値でかなり大きく差が生じているが、これは近似の限界といえるだろう。

2.4 ラマン分光法

物質に光を入射すると吸収や透過、散乱が起こる。散乱には上述したレイリー散乱だけでなく、分子振動の情報を含むラマン散乱がある。ラマン散乱は分子や結晶構造の解析に広く使われている。1928 年に Raman と Krishnan によって第 2 の散乱として発見された¹⁸⁰。単一振動数 ν_i をもつ光を物質に照射したとき、入射光と同じ振動数を与える光散乱をレイリー散乱、 $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$)を与える光散乱をラマン散乱とよぶ。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu_R$ の振動数を持つ成分をストークス散乱、 $\nu_i + \nu_R$ の振動数をもつ成分をアンチストークス散乱と区別する。入射光とラマン散乱光の振動数差 $\pm \nu_R$ はラマンシフトとよばれ、分子振動すなわち物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に係する量である。

量子論において振動数 ν を持つ光のエネルギー E は以下の式で表される。

$$E = h\nu \quad (2-4-1)$$

ここで、 h はプランク定数である。アンチストークス散乱の場合は、入射光エネルギー $h\nu_i$ とアンチストークス散乱エネルギー $h(\nu_i + \nu_R)$ の差であるエネルギー $h\nu_R$ が物質から放出されることになる。ラマン散乱が起こる前のエネルギーを E_0 、ラマン散乱が起こった後のエネルギーを E_1 とするとラマン散乱前後のエネルギー保存則から

$$h\nu_R = E_1 - E_0 \quad (2-4-2)$$

が成り立つ。これがラマンシフトを物質のエネルギー準位と関係づける基本式である。したがって、ラマンスペクトルによって得られた輝線が物質内部の振動エネルギーと対応するので、ラマンスペクトルを測定することによって分子情報を得ることができる。物質同定の方法として非常に評価が高かったため、1930 年に **Raman** はノーベル物理学賞受賞した。これがきっかけとなり、ラマン散乱を利用した研究が急速に発展した。ラマンスペクトル測定は分子情報だけでなく結晶性や応力などの物性評価も得ることができる。しかし、レイリー散乱の光強度に比べて 100 万分の 1 の強度しかなく非常に微弱な信号である。これを改善するために開発された技術が **SERS** である。**SERS** は 1977 年に **Jeanmaire** や **Albrecht** によって発見された^{181,182}。プラズモンの電場増強を利用することで金属表面に吸着した分子の散乱強度は $10^{10} \sim 10^{14}$ 倍に増強されることが報告されている^{183,184}。単一分子レベルで検出・分析できるようになっているため、さらなる発展とその応用が期待される。

2.5 熱伝導方程式と Navier-Stokes 方程式

本学位論文の研究では、局所的な温度を見積もるために工学分野の多くで使用される有限要素法(FEM)ソフトウェアである COMSOL Multiphysics を用いた。温度分布と熱対流を理論的に導くために、熱伝導方程式と Navier-Stokes 方程式を用いた。これらは以下の式で表される^{185,186}。

$$\nabla \cdot (-k\nabla T + \rho C_p T \mathbf{u}) = Q \quad (2-5-1)$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (2-5-2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2-5-3)$$

式(2-5-1)は熱伝導方程式であり、式(2-5-2)と式(2-5-3)が Navier-Stokes 方程式である。ここで、 k は溶液の熱伝導率、 ρ は溶液の密度、 C_p は溶液の熱容量、 Q は熱源項を表している。また、 η は溶液の動的粘性係数、 \mathbf{u} は溶液の速度ベクトル、 p は圧力、 \mathbf{F} は単位体積当たりの外力(体積力)を表している。この体積力は以下の式で与えられる。

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha g \rho (T - T_{ref}) \end{pmatrix} \quad (2-5-4)$$

ここで、 F_x と F_y はそれぞれ x 軸方向、y 軸方向(固-液界面の法線方向)の体積力、 α は水の膨張係数、 g は重力加速度、 ρ は水の密度、 T_{ref} は参照温度を表している。これらの方程式から、金ナノ粒子が点熱源である Fig. 2.4 a のようなモデルの温度分布を計算すると、Fig. 2.4b のような結果が得られた。計算で用いたパラメータについては付録 1 に記載する。 Fig. 2.4b はガラス基板に固定させた金ナノ粒子に $1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の強度のレーザーを照射したときに観察される温度分布を示している。計算から熱対流の方向や温度の広がり方が確認できる。このように、様々な条件下で粒子温度を見積もることができる。ガラス、サファイア基板に固定された金ナノ粒子のレーザー強度に対する粒子温度を Fig. 2.5 a に示す。

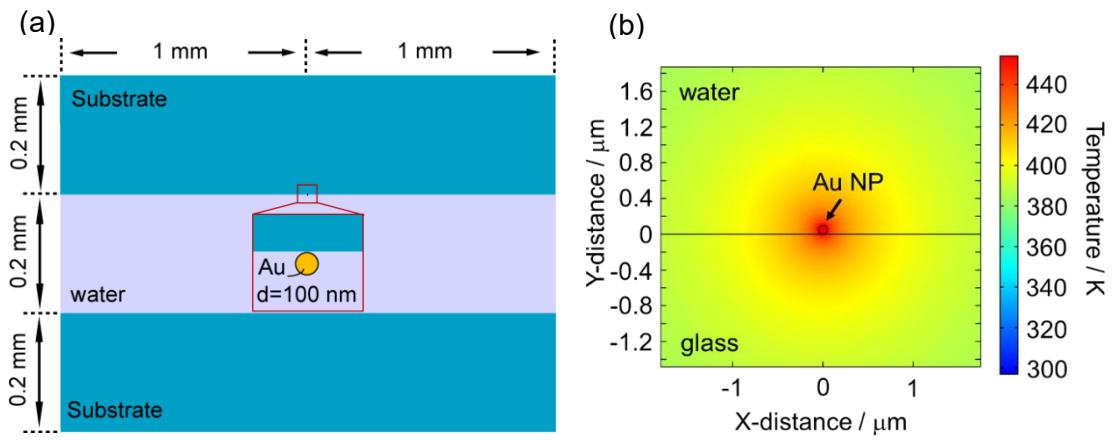


Figure 2.4 (a) The model simulated by FEM calculation (b) Temperature distribution calculated by FEM.

一方、一次元熱伝導式を用いても粒子温度を近似的に見積もることができる。式(2-5-1)に示されている一次元熱伝導方程式の定常解は以下の式である^{185,187}。

$$T(r) = T_0 + \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa r} \quad (2-5-5)$$

ここで、 $T(r)$ は粒子の中心から r 離れた媒体温度で、 T_0 は加熱された金ナノ粒子から十分離れた試料の温度である。 $r = a$ (a :粒子半径) のとき、粒子温度が得られるが、金ナノ粒子の温度は一定と仮定しているため、 $r < a$ のときはこの式は意味を成さない。また、 κ は均一媒体の熱伝導率を、 P_{abs} は金ナノ粒子がレーザー光から吸収したエネルギーを表し、 P_{abs} は以下の式で与えられる。

$$P_{abs} = C_{abs} I_p \quad (2-5-6)$$

C_{abs} は金ナノ粒子の吸収断面積、 I_p はCW レーザーのガウシアンピークパワー密度を表す。算出方法については付録 2 に記載する。式(2-5-5)で用いたパラメータを Table 2.1 に示す。

式(2-5-5)は定常状態であるが、時間を考慮した温度領域は以下で与えられる⁷⁵。

$$T(r, t) = T_0 + \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-R}{2\sqrt{D_{th}t}}\right) \quad (2-5-7)$$

ここで、熱拡散 D_{th} は熱伝導率 κ 、密度 ρ 、比熱 c_p を使って次式で表される。

$$D_{th} = \frac{\kappa}{(\rho c_p)} \quad (2-5-8)$$

Table 2.1 Parameters of temperature calculation.

r	Particle radius	$50 \times 10^{-9}[\text{m}]$
$\kappa_{\text{water@glass}}$	Thermal conductivity in the water on glass	$0.8[\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}]$
$\kappa_{\text{water@sapphire}}$	Thermal conductivity in the water on sapphire	$5.43[\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}]$
$C_{abs@\text{water}}$	Absorption cross section in water	$1.73 \times 10^{-14}[\text{m}^2]$

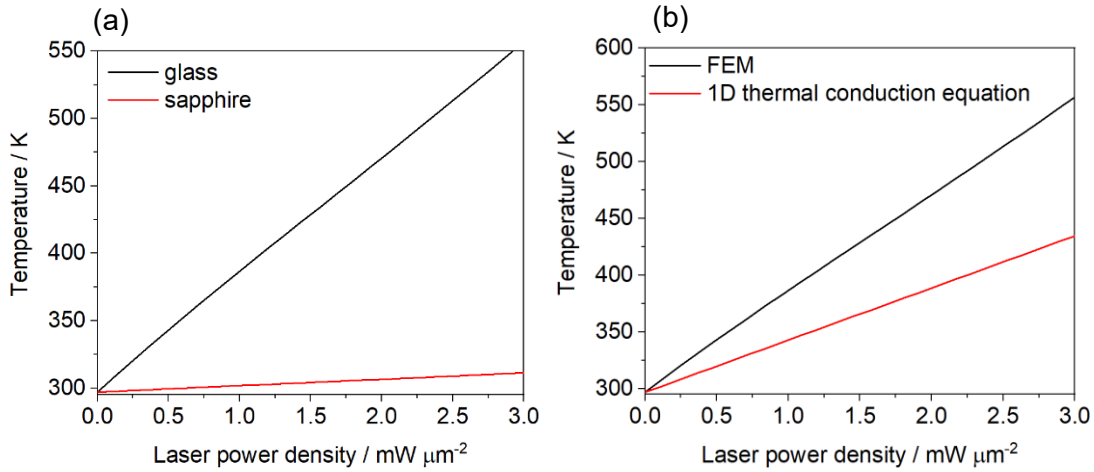


Figure 2.5 (a) Temperature of a Au NP stuck on glass and sapphire substrate as a function of laser power densities. (b) Temperature of a Au NP stuck on glass substrate as a function of laser power densities was given by COMSOL and 1D thermal conduction equation.

式(2-5-5)で示される一次元熱伝導方程式の解を用いて粒子温度を見積もった結果を Fig. 2.5b に示す。FEM で計算した粒子温度と比較した。その結果、一次元熱伝導方程式の解の結果よりも FEM で計算した粒子温度の方が高いことがわかった。この由来として、(1) 一次元熱伝導方程式では水の熱伝導率を使用するのではなく、ガラス基板上に存在

する金ナノ粒子から熱が伝わることを考慮した値を用いた(Table 2.1)¹⁸⁵ こと、(2) FEM のメッシュの切り方またはその精度や一次元熱伝導方程式の解で用いた水の熱伝導率の値の見積もり方、に起因すると考えられる。FEM を用いた数値シミュレーションでは、熱対流や非対称な温度分布の計算など一次元熱伝導方程式の解だけでは求められない結果を得ることができるため、本学位論文の研究の実験結果を考察する場合には FEM を用いて計算した。

液-液界面が形成された場合において、界面張力が働きマランゴニ対流が発生する。これを考慮して FEM で計算する場合、温度依存の界面張力 γ を定義する必要がある。使用した γ の値については付録 1 に記載する。マランゴニ効果によって生じる力は以下の式で与えられる。

$$\left[-PI + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] \mathbf{n} = \gamma \nabla T \quad (2-5-9)$$

ここで、 \mathbf{I} は単位行列、 \mathbf{n} は単位法線ベクトルを表す。この効果は溶液中の伝熱と層流を組み合わせることができる。液-液界面をすべり面、それ以外の界面をすべりなしの面として定義することですべり面ではマランゴニ効果が生じ、すべりなしの面では流れが生じないように計算することができる。液-液界面が生じるモデルではこの式を用いてマランゴニ効果を反映させた温度や熱対流を計算した。

2.6 まとめ

Mie 理論に基づいた計算を実行することで溶液中の金ナノ粒子の散乱スペクトルを得ることができた。また、COMSOL Multiphysics による FEM を用いることで、実験では観測できない温度分布や熱対流を計算することができた。FEM を用いる方法よりも簡便な近似式である一次元熱伝導方程式の解を用いることで熱源からの温度広がりを見積もることも可能だった。これらのデータをもとに実験の考察に役立てる。

第3章 実験結果と考察

3.1 サンプル作製方法

本研究では、市販の金ナノ粒子分散液(BBI Solutions, EMGC100)に 532 nm の波長のナノ秒パルスレーザー(5 ns, 10 Hz)を 12 mJ cm^{-2} の強度で 1 時間照射してレーザーアブレーションによる粒子の整形及び粒子を均一にしたものを用いた。市販の金ナノ粒子分散液の粒径は 96~104 nm であり、CV 値は 8%より小さい。また、粒子濃度は $5.6 \times 10^9 \text{ particles mL}^{-1}$ である。Fig. 3.1a と b は、パルスレーザーの照射前後の金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した画像である。球形に整形された金ナノ粒子の直径のヒストグラムを Fig. 3.1c に示す。ヒストグラムから球形の金ナノ粒子の直径は $97 \pm 8 \text{ nm}$ であることがわかった。

用いたサンプルの略図を Fig. 3.2 の左上に示す。金ナノ粒子を固定する基板は $22 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 0.17 \text{ mm}$ のカバーガラス(Matsunami)と $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の両面研磨サファイア基板(信光社)の 2 種類を用いた。サンプルの作製は、ガラスまたはサファイア基板に球形金ナノ粒子分散液を約 $10 \mu\text{L}$ 滴下し、スピncóター(共和理研, K-359S1)を用いてスピncóートした。このときのスピncóートは 100 rpm を 10 秒したのち 3000 rpm を 30 秒行った。その後、金ナノ粒子の付着部分に 2 回蒸留水を少量滴下してスピncóートした。この工程を 2 回ほど行った。顕微鏡で観察しやすいように金ナノ粒子同士の間隔を広げるためである。次に、 $0.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ の穴が開いた $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ のシリコンスペーサーを金ナノ粒子が付着した基板に貼って $12 \mu\text{L}$ のサンプル溶液を滴下し、ガラス基板をその上からかぶせてチャンバー層を形成した。これでサンプルが完成となる。穴の開いた体積は $7.2 \mu\text{L}$ であるが、溶液を $7.2 \mu\text{L}$ 入れるとチャンバー内に気泡が入るおそれがあるため、多めの $12 \mu\text{L}$ の溶液を入れることで気泡が入らないようにサンプルを作製した。

次に、サンプルで用いる基板の洗浄方法について記載する。ガラス基板は最初にアン

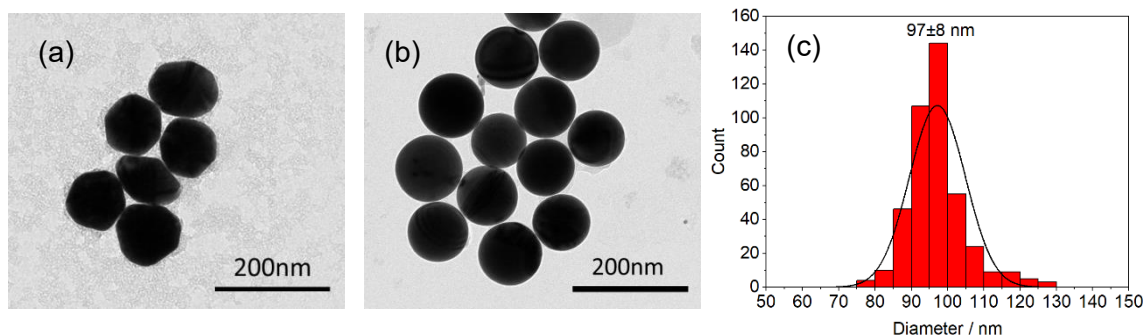


Figure 3.1 TEM images of Au NPs (a) as it is and (b) after laser ablation. (c) Size distribution of reshaped Au NPs.

モニア水(特級,関東化学)、過酸化水素水(特級,キシダ化学)、2回蒸留水がそれぞれ1:1:1の割合になるように混合した溶液(ガラスの洗浄液)にテフロン性台座に固定したガラス基板を浸した。このガラス基板の入ったビーカーを少し酸素気泡ができる程度に約90分間ヒーター(CORNING MODEL PC-420)で加熱する。加熱後、超音波洗浄器(BRANSON, 2510)にビーカーをセットして、15分間超音波で洗浄した。超音波洗浄後、ビーカー内にあるガラスの洗浄液を捨てて2回蒸留水をいれ、再び15分間超音波で洗浄した。この工程を2回行った。超音波洗浄が終わると、窒素ガスで基板を乾燥させて新たなビーカーに保管した。サファイア基板の洗浄は、最初にテフロン性台座に固定してアセトン(特級,キシダ化学)に浸し、30分間超音波で洗浄した。ビーカー内のアセトンを捨てたのち、メタノール(特級,キシダ化学)に浸し、30分間超音波で洗浄した。その後、窒素ガスで乾燥させた。次に、アンモニア水、過酸化水素水、2回蒸留水がそれぞれ1:1:10の割合になるように混合した溶液(サファイアの洗浄液)にテフロン性台座に固定したサファイア基板を浸し、少し酸素気泡ができる程度に約90分間ヒーターで加熱した。加熱後、サファイアの洗浄液を捨てて2回蒸留水をいれ、超音波洗浄器にビーカーをセットして、15分間超音波で洗浄した。超音波洗浄後、ビーカー内の溶液を捨てたのちアセトンをいれて、30分間超音波で洗浄した。ビーカー内のアセトンを捨てたのちメタノールに浸し、30分間超音波で洗浄した。最後に、窒素ガスで乾燥させて新たなビーカーで保管した。

用いた PNIPAM は Sigma Aldrich($M_n = 30,000$)で購入した。PDEA は *N,N*-ジエチルアクリルアミド(>98.0% (GC), M_w : 127.19)を使い、文献¹⁵⁴に従って重合した。*N,N*-ジエチルアクリルアミドは TCI Chemicals で購入した。重合した PDEA の分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)測定(HLC-8220, 東ソー)によって測定した。GPC 測定はカラム(TSK-gel G6000HXL + TSK-gel G4000HXL + TSK-gel G2000HXL)を使用した。PDEA(4.6 mg) / THF(3 ml)とし、分子量 2500、7500、50000、390000 の単分散ポリスチレンを使用した。測定によって $M_n=30572$, $M_w=46703$, $M_w/M_n=1.52$ と見積もられた。

3.2 実験装置

本研究で用いた実験装置を Fig. 3.2 に示す。単一金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定するために暗視野顕微鏡法を用いた。ハロゲンランプ光を暗視野コンデンサー($NA=0.8 \sim 0.92$)を通してサンプルの上から照射し、得られる金ナノ粒子の散乱光を観察した。HA50 赤外カットフィルター(Hoya Candeo Optonics)はランプ光による加熱を最小限にするために使われた。倒立顕微鏡(Olympus, IX-71)の対物レンズ(60 \times , $NA=0.70$)を通して集光された 488 nm の CW レーザー(Coherent, OBIS-488-LX-150)を金ナノ粒子に照射することで加熱し、ラマン散乱を測定するときは 637 nm のレーザー(Coherent, OBIS-

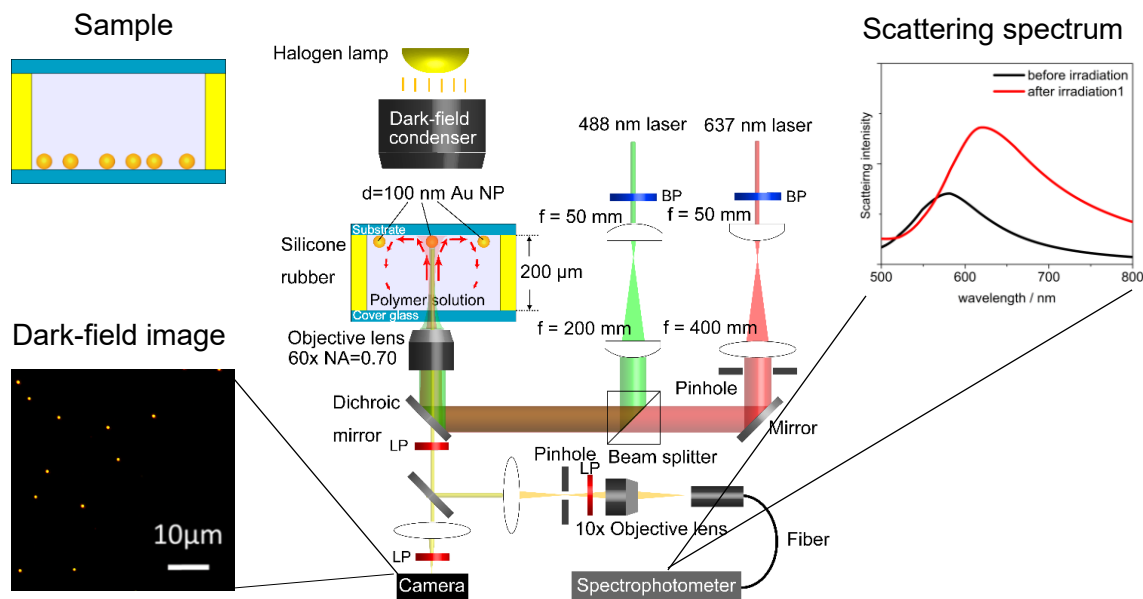


Figure 3.2 Experimental set up.

637-LX-140)を励起光源として用いた。金ナノ粒子に 488 nm のレーザーを照射して加熱させながら 637 nm レーザーを照射してラマンスペクトルを測定できるようにするために、ビームスプリッターを用いて光路を調整した。これにより、488 nm レーザーと 637 nm レーザーを同軸上に入射できるようにした。レーザー加熱以外で温度上昇させないように室温を 23～25℃で保ちながら実験した。

顕微鏡で検出した光は二つに分けられる。一つはスペクトル測定のために直径 500 μm のピンホール(視野範囲：10 μm)を通り、CCD カメラ(Andor, DU401-BR-DD)がついたモノクロメーター(Acton Research, SP-300i)に導かれる。もう一つは粒子の暗視野画像を見るためのデジタルカメラ(Nikon, DS-5M)に導かれる。60 倍の対物レンズで観察したときに見られる、デジタルカメラで見たときの金ナノ粒子の画像を Fig. 3.2 の左下に示す。レーザーの強度を測定するときはフォトダイオードパワーメーター(Ophir, PD 300-UV)を使用した。

測定した金ナノ粒子の散乱スペクトルは粒子のみの散乱だけではなく、背景光、照明光の散乱光も含んでいる。そのため、ピンホールに入っている単一金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定するためには、金ナノ粒子がないところの背景光の散乱スペクトルを差し引く必要がある。粒子の真の散乱スペクトルを得るために、測定状態と同じ条件でランプの散乱スペクトルで正規化する。これらをまとめると、式(3-2-1) になる。

$$P_t = \frac{P-B}{L} \quad (3-2-1)$$

P_t は粒子の真の散乱スペクトル、 P は測定された粒子の散乱スペクトル、 B は背景光の

散乱スペクトル、 L はランプの散乱スペクトルを表す。式(3-2-1)はレーザー照射前や照射後に測定するときに用いる計算式である。ラマンスペクトルの測定においても同様の方法で算出した。レーザー照射中の散乱スペクトルを算出するときは以下の式を用いた。

$$P_d = \frac{D - \{B_r + (E - R)\}}{L} \quad (3-2-2)$$

P_d はレーザー照射中の金ナノ粒子の散乱スペクトル、 D はレーザー照射中のレーザー光を含めた金ナノ粒子の散乱スペクトル、 B_r はレーザー照射中のレーザー光を含めた背景光の散乱スペクトル、 E はハロゲンランプを切ったときのレーザー照射中のレーザー光を含めた金ナノ粒子の散乱スペクトル、 R はハロゲンランプを切ったときのレーザー照射中のレーザー光を含めた背景光の散乱スペクトルを表す。照射中の金ナノ粒子の散乱スペクトルを算出するために計算量が増える理由は、式(3-2-1)と同じように計算してしまうと散乱スペクトルにレーザー光を含んでしまうからである。測定した D のデータはハロゲンランプによる散乱光だけではなく、レーザー光による散乱光も含まれているため、 E や R を測定して計算しなければならない。

3.3 暗視野顕微鏡下で観察した局所加熱による熱応答性高分子の相分離挙動

熱応答性高分子のバルクにおける相分離挙動は数多く報告されている^{127,188-191}が、マイクロナノスケールにおける相分離挙動はほとんど報告されていない。そこで、金ナノ粒子にレーザーを照射し金ナノ粒子を点熱源として用いることで、マイクロナノスケールの相分離挙動を観察することを試みた。まず、直径約 100 nm の単一金ナノ粒子を用いて PNIPAM の相分離を観察した。そのときの結果を Fig. 3.3 に示す。

Fig. 3.3a は 488 nm のレーザーを $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で照射したときの相分離挙動を観察した暗視野画像である。レーザーを照射する前は単一の金ナノ粒子が観察され(Fig. 3.3a-i)、そこに 488 nm を照射すると、レーザー照射して 30 秒後には直径約 $2.5 \mu\text{m}$ の大きな散乱体が観察された(Fig. 3.3a-ii)。そのままレーザーを照射し続けて 300 秒経過すると、観察された散乱体がわずかに大きく成長している様子が観察された(Fig. 3.3a-iii)。さらに照射時間を長くして 600 秒まで照射し続けたが、それ以上大きく成長することはなかった(Fig. 3.3a-iv)。照射時間が 600 秒に到達した時点でレーザーの照射を止めると、レーザーを照射中に観察された散乱体が 1 秒以内に消えた(Fig. 3.3a-v)。その後レーザーを切った状態で 30 秒待ち続けたが、観察されたのは最初に観察された金ナノ粒子のみだった(Fig. 3.3a-vi)。レーザー照射中は金ナノ粒子が加熱され、レーザーを切った直後から金ナノ粒子とその周囲の溶液は冷却され、最終的には常温に戻る。これらの結果から、レーザーの照射中に観察された散乱体は相分離した PNIPAM であると

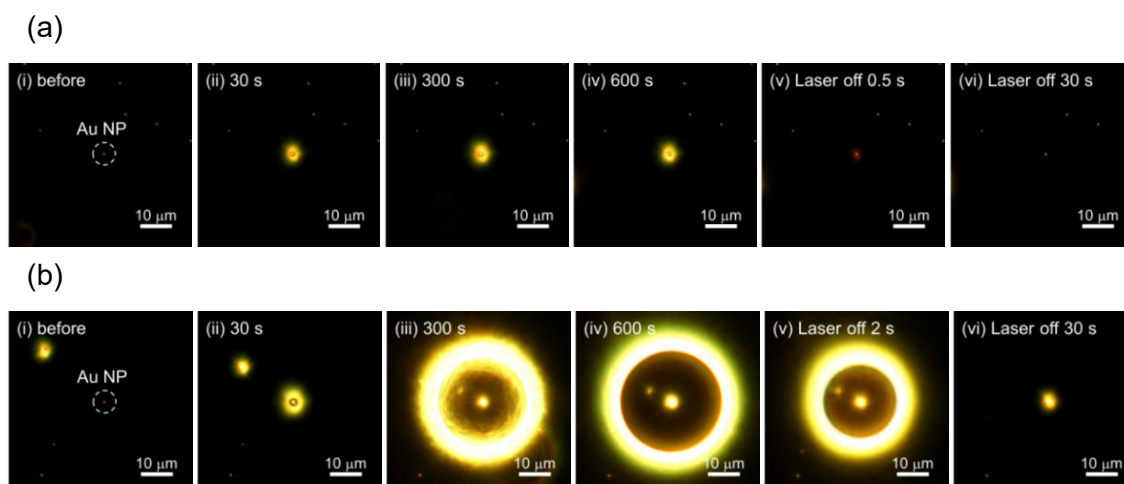


Figure 3.3 Dark-field images of a PNIPAM droplet due to local heating. Laser power density is (a) $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ and (b) $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. We irradiated the laser for 10 min.

考える。PNIPAM は LCST 以下では相転移前の状態であるランダムコイルなので、水に溶けやすく密度が小さいので散乱することはない。しかし、LCST 以上になると相転移してグロビュールになるので密度が高くなり、グロビュール同士が凝集した液滴は散乱する。したがって、観察された散乱体は PNIPAM 液滴であると考ええる。

続いて、レーザーの照射強度を $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ にしたときの結果を Fig. 3.3b に示す。Fig. 3.3b-i に示すように、レーザーを照射する前は金ナノ粒子の散乱が観察された(左上の散乱体は溶液中に浮遊していたごみである)。レーザーを照射して 30 秒後には PNIPAM の液滴と思われる散乱が観察された(Fig. 3.3b-ii)。300 秒まで照射し続けると直径 $30 \text{ } \mu\text{m}$ ほどの非常に大きな液滴が観察された(Fig. 3.3b-iii)。さらに照射し続けて 600 秒に到達するとわずかに液滴は成長したが、極端に大きく成長することにはなかった(Fig. 3.3b-iv)。レーザーの照射を止めると 2 秒経過しても照射中に観察された液滴がわずかに小さくなっただけであり、瞬時に消失することにはなかった(Fig. 3.3b-v)。レーザーを切って 30 秒が経過するとレーザー照射中に観察された大きな液滴は消失したが、レーザーを照射した金ナノ粒子周辺で散乱体が観察された。この散乱体は溶液の屈折率よりも高いことは明らかであるがその実態はわからない。そこで、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。その結果を Fig. 3.4 に示す。SEM 観察で用いた加速電圧は 5 kV だった。Fig. 3.4a に示す画像はサンプルを上から観察した画像である。金ナノ粒子の直径は約 100 nm であるのに対し、観察されたサンプルの直径は約 $4.5 \text{ } \mu\text{m}$ だった。つまり、金ナノ粒子周囲に PNIPAM の凝集体が付着していると考えられる。Fig. 3.4a の画像では PNIPAM がどのように付着しているのかわからなかったので横方向からも観察した。横方向の観察をするためにはサンプルを傾けて測定しなければならない。加えて、サンプルを傾けたときに見たいサンプルよりも手前に金ナノ粒子などの物質があると観察を遮ってしまうことになる。そこで、集束イオンビーム装置を用いて観察したいサンプルの手前に穴を掘った。そうすることで基板との接し方や PNIPAM の付着の

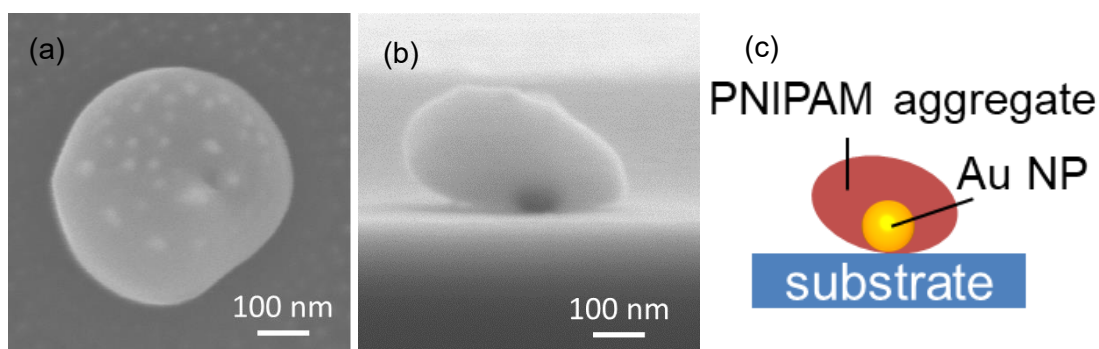


Figure 3.4 SEM images of Fig. 3.3b-vi; (a) top view and (b) side view. (c) Schematic illustration of (b). Acceleration voltage for SEM observation is 5 kV.

仕方を明確に撮影することに成功した。その結果を Fig. 3.4b に示す。基板上にラグビーボール状の PNIPAM 凝集体が形成されていたことがわかった。金ナノ粒子は黒く観察された。形成された物質が少しわかりづらいため、Fig. 3.4b の模式図を Fig. 3.4c に示す。金ナノ粒子も PNIPAM 凝集体も基板とほとんど点接触していることがわかった。このように、レーザー照射を止めて加熱していない状態でも PNIPAM は金ナノ粒子周囲に凝集し続ける場合があることがわかった。

Fig. 3.3 の結果から、局所加熱によるマイクロナノスケールでの相分離挙動の観察が可能であることがわかった。続いて、局所的な PDEA の相分離と PNIPAM の相分離の比較を試みた。その結果を Fig. 3.5 に示す。用いたサンプルの濃度は PDEA も PNIPAM も 0.33 mM だった。Fig. 3.5a に示すように PDEA の相分離は単一金ナノ粒子レーザーを照射して 1 秒が経過したとき、Fig. 3.3 で観察された PNIPAM の相分離では液滴は一つしか形成されなかったが、PDEA の場合は複数の小さな液滴が形成された (Fig. 3.5a-ii)。これはバルクでもすでに報告されており、コアセルベーションとよばれる現象である^{190,191}。つまり、バルクで報告されているコアセルベーションがマイクロナノスケールでも観察できることが確認された。レーザーの照射時間が 3 秒のときは形成された小さな液滴同士が合体することで大きく成長した。大きく成長した液滴は中心部に取り込まれ、さらに大きい液滴として存在するものと中心の液滴にはまだ取り込まれず小さな液滴として外側に存在するものの 2 種類に分かれた (Fig. 3.5a-iii)。さらに照射時間を長くして 30 秒経過すると外側にいた液滴がすべて中心部に取り込まれ、一つの大きな液滴へと成長する様子が確認できた (Fig. 3.5a-iv)。レーザーの照射を止めると観察されていた液滴が瞬時に溶液へ再溶解したため観察できず、金ナノ粒子のみが観察された (Fig. 3.5a-v)。一方、PNIPAM の場合は単一金ナノ粒子にレーザーを 1 秒照射すると PDEA とは異なり、一つだけの液滴が形成された (Fig. 3.5b-ii)。レーザーの照射時間が 3 秒経過したとき、Fig. 3.5a-ii よりも大きな直径約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の液滴へと成長した (Fig. 3.5b-iii)。さらに照射時間を長くして 30 秒経過すると照射 3 秒のときよりも液滴がわずかに大きく直径約 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ に成長した (Fig. 3.5b-iv)。その後、レーザーの照射を止めると形成していた液滴は溶液に再溶解されたことで、1 秒以内に消えて金ナノ粒子のみしか観

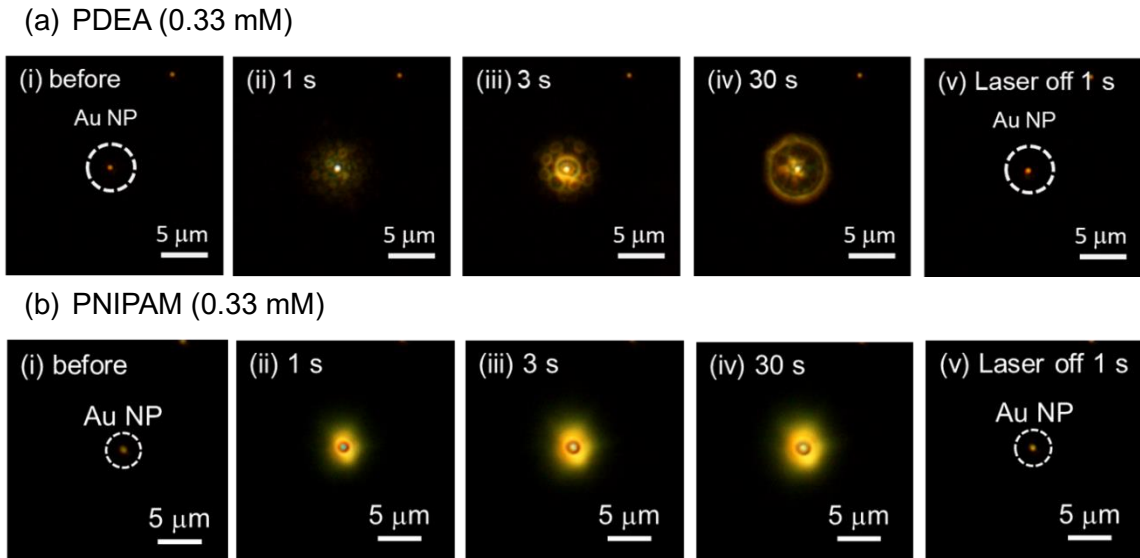


Figure 3.5 Dark-field images of (a) PDEA and (b) PNIPAM droplet due to local heating. The concentration of solution is 0.33 mM. Laser power density is $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. We irradiated the laser for 30 s.

察されなかった(Fig. 3.5b-v)。PNIPAM はコアセルベーションを起こさないで PDEA とは異なり、一つの液滴しか観察されなかったと考えられる。これらのデータをもとに PDEA と PNIPAM の照射時間に対する液滴直径のグラフを作成した。しかし、PDEA の場合は形成された液滴が複数あるため液滴直径を見積もることが難しい。そこで、Fig. 3.5 の結果よりも濃度の低い 0.07 mM の PDEA 水溶液を用いて液滴成長を観察した。そのときの結果を Fig. 3.6a に示す。濃度が 0.33 mM のときは、レーザーを照射して 1 秒ですでに直径 $5 \mu\text{m}$ の範囲に複数の小さな液滴が形成されたが、濃度が 0.07 mM のときはレーザーを照射して 10 秒経過しても直径 $1 \mu\text{m}$ ほどの単一の小さな液滴が形成されるだけだった(Fig. 3.6a-ii)。レーザー照射が 60 秒経過すると直径 $3 \mu\text{m}$ ほどの一つの液滴に成長した(Fig. 3.6a-iii)。その後レーザーを照射し続けると 120 秒後あたりで中心の大きな液滴周囲に小さな液滴が形成された(Fig. 3.6a-iv)。さらにレーザー照射時間を長くすると外側の小さな液滴がわずかに大きく成長し、数も増えていることが確認された(Fig. 3.6a-v)。レーザーの照射を止めると液滴は溶液に再溶解して瞬時に消え、単一金ナノ粒子のみが観察された(Fig. 3.6a-vi)。Fig. 3.6a のデータをもとにレーザーの照射時間における PDEA の液滴の直径をプロットした結果を Fig. 3.6b に、Fig. 3.3 のデータをもとにレーザー照射時間における PNIPAM の液滴の直径をプロットした結果を Fig. 3.6c に示す。Fig. 3.6a で示されるように PDEA のデータはレーザー照射時間が 60 秒を超えると小さな液滴が形成してしまい、液滴直径を見積もることが難しいので、照射時間は 60 秒までの液滴直径をプロットした。Fig. 3.6b からレーザーの照射強度が大きい方が液滴直径が大きいことがわかる。レーザーの照射強度が $1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以下の場合、レーザーを照射して 15 秒までは液滴が照射時間とともに大きく成長して

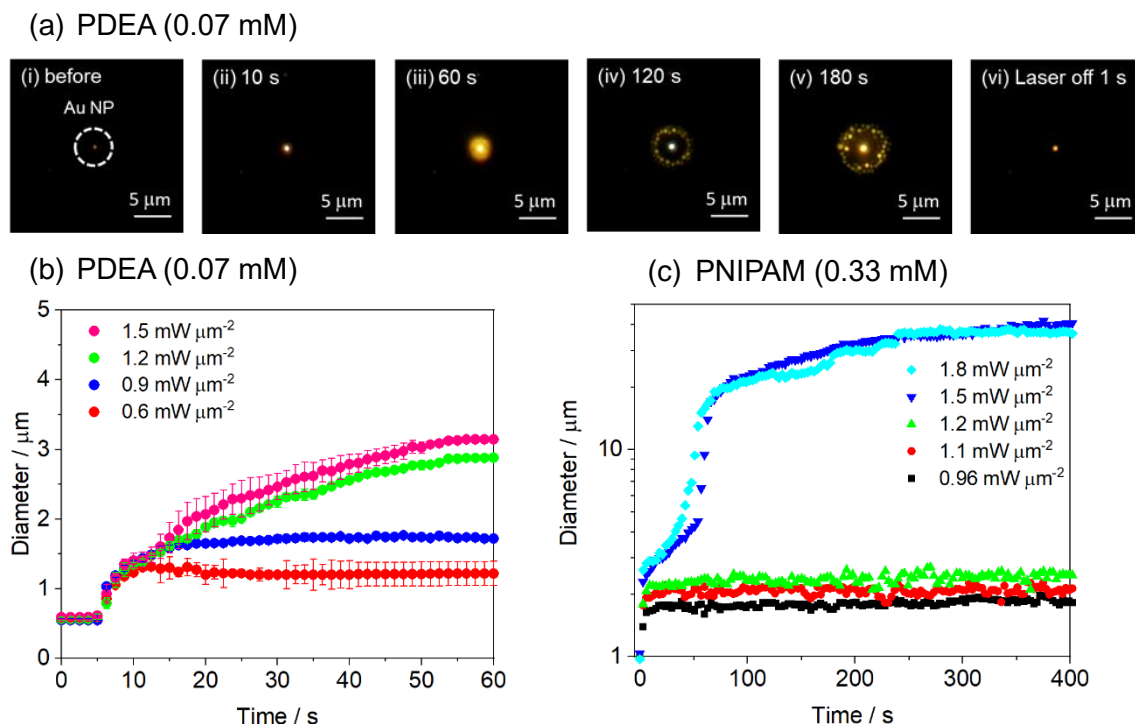


Figure 3.6 (a) Dark-field images of PDEA droplet due to local heating. The concentration of solution is 0.07 mM. Laser power density is $1.5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. We irradiated the laser for 180 s. The diameter of (b) PDEA and (c) PNIPAM droplet as a function of exposure time.

いることがわかる。しかし、照射時間が 15 秒を超えた段階でどれだけ照射時間を長くしても液滴の大きさは大きく成長しなかった。レーザーの照射強度が低いとき粒子温度がそこまで上がらないので、熱が遠くまで伝搬されず LCST 以上の領域が狭いことが原因であると考えられる。一方、レーザーの照射強度が $1 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以上の場合、レーザーの照射時間とともに液滴直径が大きく成長した。レーザーの照射強度が高くなると金ナノ粒子の温度が高くなるので、熱対流の速度が速くなる。したがって液滴も大きく成長すると推察できる。

一方、Fig. 3.6c に示されるように PNIPAM 溶液の場合は、 $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以下の場合には照射 10 秒までは急激に液滴が成長した。しかし、その後どれだけ照射時間を長くしても液滴が成長される様子は確認できなかった。 $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ より大きい場合はレーザーの照射時間が 10 秒までは急激に大きく成長した。そこから照射 50 秒までは成長速度が緩やかとなったが、照射時間が 50 秒を超えると液滴は再び急激に大きく成長した。さらに照射時間を長くすると照射 70 秒あたりまでは急速に液滴が成長したが、照射 200 秒までは成長速度が緩やかとなり、照射時間が 200 秒を超えるとほとんど液滴は成長しなくなった。以上の結果から、局所加熱の場合、PNIPAM の液滴成長は二段階あることがわかった。二段階の液滴成長の原因を探るために数値計算を行った。その結果と考察については 3.5 節に記載する。

3.4 ラマンスペクトル測定法によるナノスケールにおける相分離のメカニズムの解明

Fig. 3.4 において金ナノ粒子に付着された PNIPAM の様子は SEM で観察されたがどのような物質が付着しているのかはわからない。そこで、ラマンスペクトルを測定した。レニショーのラマンスペクトル装置によって測定された。測定時に使用したグレーティングは 1200 grooves/mm、対物レンズの NA は 0.85、ラマン信号を励起するために 785 nm(1.5 mW)のレーザーを用いた。露光時間 20 秒、積算回数 10 回で測定した。

金ナノ粒子に付着した物質と比較するために PNIPAM 水溶液をフィルム状にしたものも測定した。PNIPAM 水溶液(1.2 mM)をカバーガラスの上に数滴滴下し、そのサンプルを三つ用意した。二つはそれぞれ室温(295 K)、オーブン(313 K)で 1 時間半乾燥させた。残りのもう一つはオーブンで 313 K 中で 1 時間乾燥させた後、368 K で 30 分乾燥させた。乾燥させるとそれぞれすべてフィルム状になった。金ナノ粒子に付着した PNIPAM の状態がどのような状態か判別するために LCST 以下、LCST 付近(以上)、はるかに LCST 超えた状態のラマンスペクトルを測定したかったので、乾燥時の温度はそれぞれ 295、313、368 K に設定した。

それぞれのフィルム状の PNIPAM と金ナノ粒子に付着した PNIPAM のラマンスペクトルを Fig. 3.7 に示す。PNIPAM のラマンスペクトルは $600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ と 3000 cm^{-1} 付近にラマン信号が得られるため、その範囲でスペクトルを測定した。368、313、295 K で乾燥させたときの PNIPAM フィルムのラマンスペクトルをそれぞれ Fig. 3.7a, b, c に、金ナノ粒子に付着した PNIPAM のラマンスペクトルを Fig. 3.7d に示す。LCST を超えた温度で乾燥させたときの PNIPAM フィルムのラマンスペクトル(Fig. 3.7a と b)はほとんど同じスペクトルだった。しかし、Fig. 3.7c に示されるように LCST より低い温度で乾燥された PNIPAM フィルムのラマンスペクトルは 1325 cm^{-1} と 1455 cm^{-1} のピーク強度が非常に高くなっていた。これらのラマンスペクトルのピークと分子振動を対応させた表を Table 3.1 に示す。これは既に PNIPAM 液滴のラマンスペクトルを測定している坪井らの論文を参考にした¹⁹²。確かに LCST 以下と以上でピーク強度の違いはあるがピーク位置はほとんど同じだった。Table 3.1 を見ても PNIPAM の構造と振動部分が一致していることがわかる。一方、Fig. 3.7d に示されるように金ナノ粒子に付着した PNIPAM のラマンスペクトルはフィルム状の PNIPAM とは異なっていた。特に異なっていたのが 1650 cm^{-1} 付近と 3000 cm^{-1} 付近のピークである。Table 3.1 を見ればわかるとおり、金ナノ粒子に付着した PNIPAM のラマンスペクトルはアミド結合を示す信号と側鎖の末端基にあるイソプロピル基の信号が観察されなかった。つまり、側鎖に対応するラマン信号が一切得られなかったのである。金ナノ粒子を用いたレーザー加熱によって熱変性のような現象が起こり、側鎖の結合が切れたのではないかと推測できる。すなわち、Fig. 3.7 に示すラマンスペクトルの結果から、金ナノ粒子に付着した物質は PNIPAM ではなく側鎖がとれた PNIPAM なので温度が下がっても

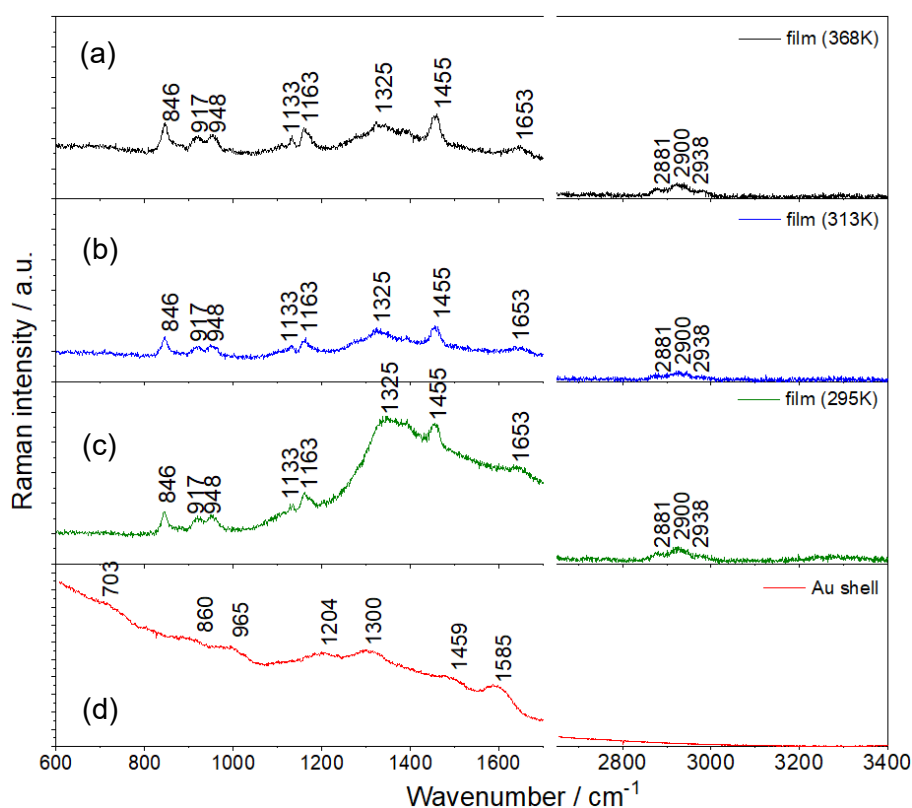


Figure 3.7 Raman spectra of PNIPAM films (including those treated at 368 K and 313 K for 1.5 h) and PNIPAM shell formed around a Au NP.

Table 3.1 Observed Raman frequencies and assignments of the individual bands observed for films and a core(Au)-shell(PNIPAM) particle.

Wavenumber / cm^{-1}		Assignments
film	Au shell	
846,917,948	703,860,965	CH ₂ rolling/twisting CC skeletal vibration
1133,1163		CH ₃ rolling of CH(CH ₃) ₂ CC stretching of CH(CH ₃) ₂
	1204	CH ₂ pitching
	1300	CH ₂ twisting/rolling
1325,1455	1459	CH ₂ bending CH ₃ deformation
	1585	C=C stretching of R(CH=CH)R
1653		amide I
2881		symmetric CH ₃ stretching
2900		CH stretching of CH(CH ₃) ₂
2938		antisymmetric CH ₂ stretching

溶液に再溶解せず、付着し続ける状態になったのではないかと考えられる。

Fig. 3.3 で示されたレーザー照射中に観察された散乱体をこれまで PNIPAM の液滴であると記載してきたが、本当に PNIPAM なのか、またその内部の濃度は均一であるのか調べるためにラマンスペクトルを測定することを試みた。先程の金ナノ粒子に付着した PNIPAM とは異なり、Fig. 3.3 で観察された散乱体はレーザー加熱を止めると溶液に溶けてしまうので 488 nm レーザーで金ナノ粒子を加熱し続けながらラマンスペクトルを測定しなければならない。そこで、Fig. 3.2 に示すようにこれまでの実験系でラマンスペクトルが測定できるように実験系を構築した。ラマン信号の励起用として 637 nm レーザーを使用し、488 nm レーザーと同時照射できるように同軸入射させた。用いた 637 nm レーザーの発光スペクトルを Fig. 3.8a に示す。レーザー光が 636.4 nm と 641.3 nm に出ていることがわかる。励起光が 2 本あるとラマン信号が二重に出てしまうので 1 本にしなければならない。そこで、641.3 nm のレーザー光をカットするためにレーザー出射口に 635 nm のバンドパスフィルターを置いた。その結果、Fig. 3.8a のようにほぼ 1 本の励起光に調整することができた。また、レーザー照射の集光具合にも注意した。Fig. 3.8b を例に説明する。レーザー照射範囲を Fig. 3.8b の $-1 < x < 1$ とすると、照射範囲においてレーザーを集光したときに比べて Fig. 3.2 に示すようにデフォーカスで照射したときの方がレーザー強度の最大と最小の強度差が小さいことがわかる。つまり、レーザーを集光して狭い範囲のラマン散乱を測定するときは有効だが、広範囲で照射してしまうと外側のレーザー強度が低いため、広範囲のラマンの信号は得

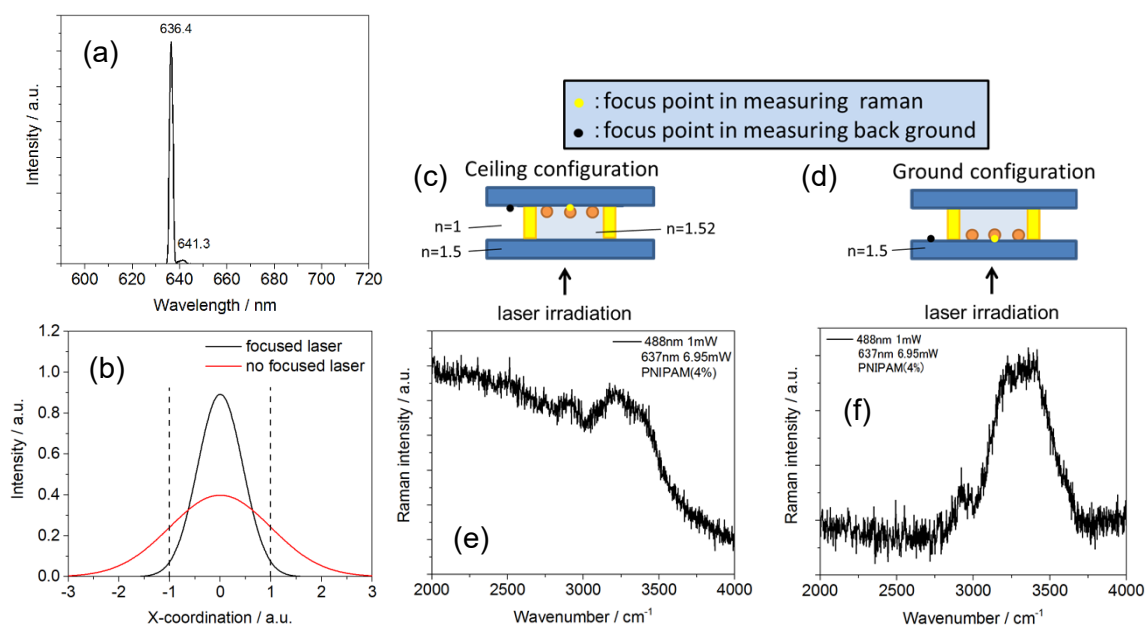


Figure 3.8 (a) Emission spectra of 637 nm laser. (b) Gaussian distribution of focused laser and defocused laser. Schematic illustration of sample at (c) ceiling configuration and (d) ground configuration. Raman spectra of PNIPAM around a Au NP at (e) ceiling configuration and (f) ground configuration.

られにくい。レーザーをデフォーカスで照射したときは最大強度が低くなってしまいが、広範囲にわたって強度差が小さいため照射範囲すべてから均一のラマンの信号が得られる。したがって、本研究でのラマンスペクトルはデフォーカスで 637 nm レーザーを照射して測定した。もう一つラマンスペクトルを測定する際に注意したことがある。それはラマンスペクトル測定時のサンプルの置き方である。Fig. 3.8c に示すように基板に固定した金ナノ粒子を上側にして(天井配置)サンプルを置いた場合、このとき得られた PNIPAM 水溶液のラマンスペクトルを Fig. 3.6e に示す。波数はアセトンを用いて較正した。3000 cm^{-1} 手前のピークが PNIPAM のイソプロピル基の CH 伸縮振動によるものであり、3000~3500 cm^{-1} にみられるピークが水の OH 伸縮振動を示している。このときラマン散乱測定時は金ナノ粒子近辺に 637 nm レーザーを照射し、background は溶液の外のガラス基板に照射して測定した。一応両方のラマン信号が得られたが、background が引かれておらず、S/N 比の小さいラマンスペクトルが得られたとは言い難い。一方、Fig. 3.8d に示すようにサンプルの配置を Fig. 3.8c とは逆にして(地上配置)サンプルを置いた場合、このとき得られた PNIPAM 水溶液のラマンスペクトルを Fig. 3.8f に示す。Fig. 3.8e と同様に 3000 cm^{-1} 手前のピークに PNIPAM のイソプロピル基の振動、3000~3500 cm^{-1} に水の振動が観察された。Fig. 3.8f のグラフは Fig. 3.8e に比べて background がきれいに引かれたラマンスペクトルを得ることができた。この結果から、ラマンスペクトルを測定する場合は Fig. 3.8d のように地上配置で測定することが最適であることがわかった。レーザーが通る経路における屈折率差が影響していると考ええる。地上配置の方が天井配置に比べ屈折率差が小さいため、きれいなスペクトルが得られたのではないかと考える。

実際に金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射しながらラマンスペクトルを測定する前に、ここで構築した実験系で十分な信号が得られるか確認するために PNIPAM 水溶液(0.33 mM)中でラマンスペクトルを測定した。そのときの結果が Fig. 3.9a の before である。0.33 mM と非常に濃度が薄いため PNIPAM に由来するラマンスペクトルの強度が小さく、ほとんど観察できなかった。しかし、3200-3400 cm^{-1} 付近には水の OH 伸縮振動と思われる信号が検出された。また、本実験の実験系において 500-4000 cm^{-1} の範囲でスペクトルを測定することができることもわかった。ラマンスペクトルを測定できることがわかったので、488 nm を金ナノ粒子に照射しながら 637 nm を照射して Fig. 3.3 で観察された散乱体内部のラマンスペクトルを測定した。その結果が Fig. 3.9a の during である。before の結果とは異なり、多くのラマンスペクトルのピークが得られた。3000 cm^{-1} より手前の信号は全て PNIPAM 由来の信号であり、それらに対応する振動を Table 3.2 に示す。これも既に PNIPAM 液滴のラマンスペクトルを測定している坪井らの論文を参考にした¹⁹²。Table 3.2 から、PNIPAM 由来の振動と水由来の振動が観察されたことがわかる。つまり、Fig. 3.3 で観察された散乱体は PNIPAM 液滴であるといえる。488 nm レーザーを金ナノ粒子に照射して加熱させることで

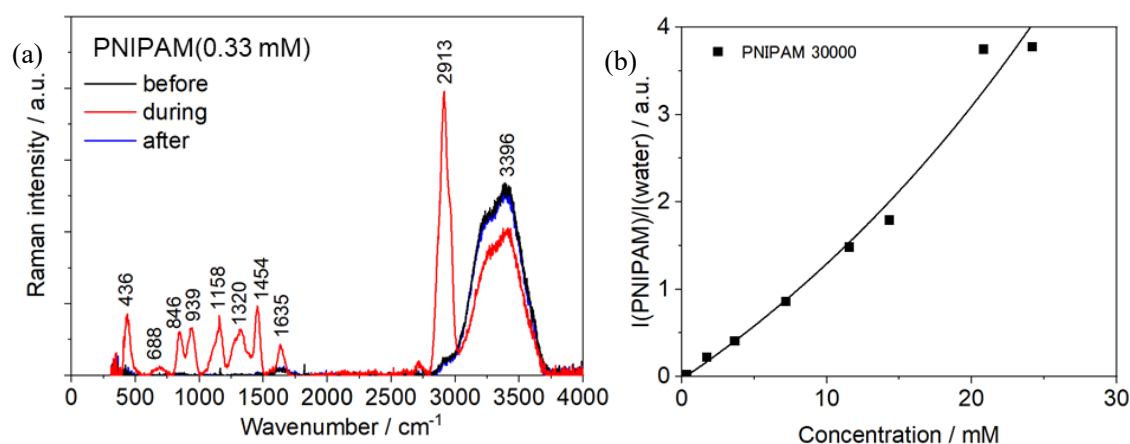


Figure 3.9 (a) Raman spectra of aqueous PNIPAM solution (0.33 mM) before (black line), during (red line) and after (blue line) laser irradiation. (b) Calibration curve of the PNIPAM concentration as a function of the ratio of Raman intensity of PNIPAM to that of water. 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 mW μm^{-2} , respectively.

Table 3.2 Observed Raman peaks and assignment of the individual bands.

Wavenumber / cm ⁻¹	Assignments
436	CCC skeletal vibration
688	CC stretching of CH(CH ₃) ₂
846, 939	CH ₂ twisting/rolling CC skeletal vibration
1157	CH ₃ twisting of CH(CH ₃) ₂ CC stretching of CH(CH ₃) ₂
1319, 1454	CH ₂ bending CH ₃ deformation
1635	amide I
2913	CH stretching of CH(CH ₃) ₂
3396	OH stretching

PNIPAM が相分離を起こし、637 nm レーザーの照射位置にある PNIPAM が濃縮された結果だと考える。その後、488 nm レーザーの照射を止めたときに得られたラマンスペクトルを Fig. 3.9a の after に示す。488 nm レーザーの照射を止めると金ナノ粒子は加熱されないで温度が下がり、PNIPAM が溶液に再溶解したため PNIPAM 由来のラマン信号が得られなかった。その結果、水の OH 伸縮振動に由来する信号のみが観察された。以上のことから、488 nm レーザーを金ナノ粒子に照射しているときだけ PNIPAM の相分離が起こり、PNIPAM 液滴が形成されることで PNIPAM と水のラマン信号が得られることがわかった。ここで注目すべき点は、PNIPAM の CH 伸縮振動に由来するピーク (2913 cm⁻¹) と水の OH 伸縮振動に由来するピーク (3396 cm⁻¹) のラマ

ン強度比によって PNIPAM の濃度を見積もることができる¹⁹³ため、2000-4000 cm^{-1} の範囲を見れば 637 nm レーザーの照射位置にある PNIPAM の濃度を見積もることができるということである。

PNIPAM の濃度をラマンスペクトルから見積もることができることがわかったので、局所加熱によって形成された PNIPAM 液滴内部の濃度分布を求めることを試みた。液滴内部の濃度分布を見積もる前に、PNIPAM の CH 伸縮振動に由来するピーク(2913 cm^{-1})と水の OH 伸縮振動に由来するピーク(3396 cm^{-1})のラマン強度比に対して PNIPAM の濃度がどれくらいか把握しなければならない。そこで、事前に様々な濃度の PNIPAM 水溶液(0.33, 1.7, 3.7, 7.2, 11.6, 14.3, 20.8, 24.2 mM)を用意し、それぞれのラマンスペクトルを測定して PNIPAM のラマン信号(2913 cm^{-1})と水のラマン信号(3396 cm^{-1})の強度比を算出した。その結果を Fig. 3.9b に示す。この結果からラマンの強度比がわかれば濃度を見積もることができるので、Fig. 3.9b の曲線を検量線とよぶこととする。

488 nm と 637 nm レーザーの照射強度をそれぞれ 1.8, 0.85 $\text{mW } \mu\text{m}^{-2}$ で PNIPAM(0.33 mM)中に浸漬された直径約 100 nm の金ナノ粒子に照射したとき、PNIPAM 液滴の内部の様々な位置でラマンスペクトルを測定し、検量線をもとに局所的な PNIPAM 濃度を求めた。Fig. 3.10a はラマンスペクトル測定時の暗視野顕微鏡像と計測スポット位置を示している。637 nm レーザーが極力カメラに入らないようにするため、Fig. 3.2 で示すようにカメラの手前に 650 nm のロングパスフィルターを入れているので画像が赤く見える。レーザー照射中に液滴が動くような様子は見られず、静止してとどまっていた。たとえ液滴中心から 637 nm レーザー照射位置までの距離が同じでも、ラマンスペクトルを測定する位置によって濃度差がある可能性も考慮して、ランダムな位置でラマンスペクトルを測定した。Fig. 3.10b に示されるように、637 nm レーザーの照射位置によってラマン強度比が異なっていることがわかった。Fig. 3.10b は Fig. 3.10a で示される番号の位置で測定されたラマンスペクトルの測定結果である。Fig. 3.10a の画像をもとに 488 nm レーザーを照射した金ナノ粒子の位置からラマンスペクトルを測定した位置までの距離を見積もることができる。そこで、測定した距離に対する得られたラマンスペクトルの結果を Fig. 3.10c に示す。Fig. 3.10c の結果から、488 nm レーザーを照射した金ナノ粒子からの距離が離れるほどラマン強度比が小さくなっていることがわかる。特に、488 nm レーザーを照射した金ナノ粒子から 15 μm 離れた位置では PNIPAM 由来のラマンスペクトルが検出されていない。これは形成された PNIPAM 液滴の半径が 15 μm 以下であったため、PNIPAM 液滴の外のラマンスペクトルを測定していることになる。これらの結果と検量線を用いて PNIPAM 液滴の中心からの距離に対する PNIPAM 濃度を Fig. 3.10d にまとめた。Fig. 3.10d の破線は暗視野画像から見積もった PNIPAM 液滴と PNIPAM 水溶液の界面を示す。この結果から、液滴中心に近づくほど PNIPAM の濃度が高くなっていることがわかる。つまり、

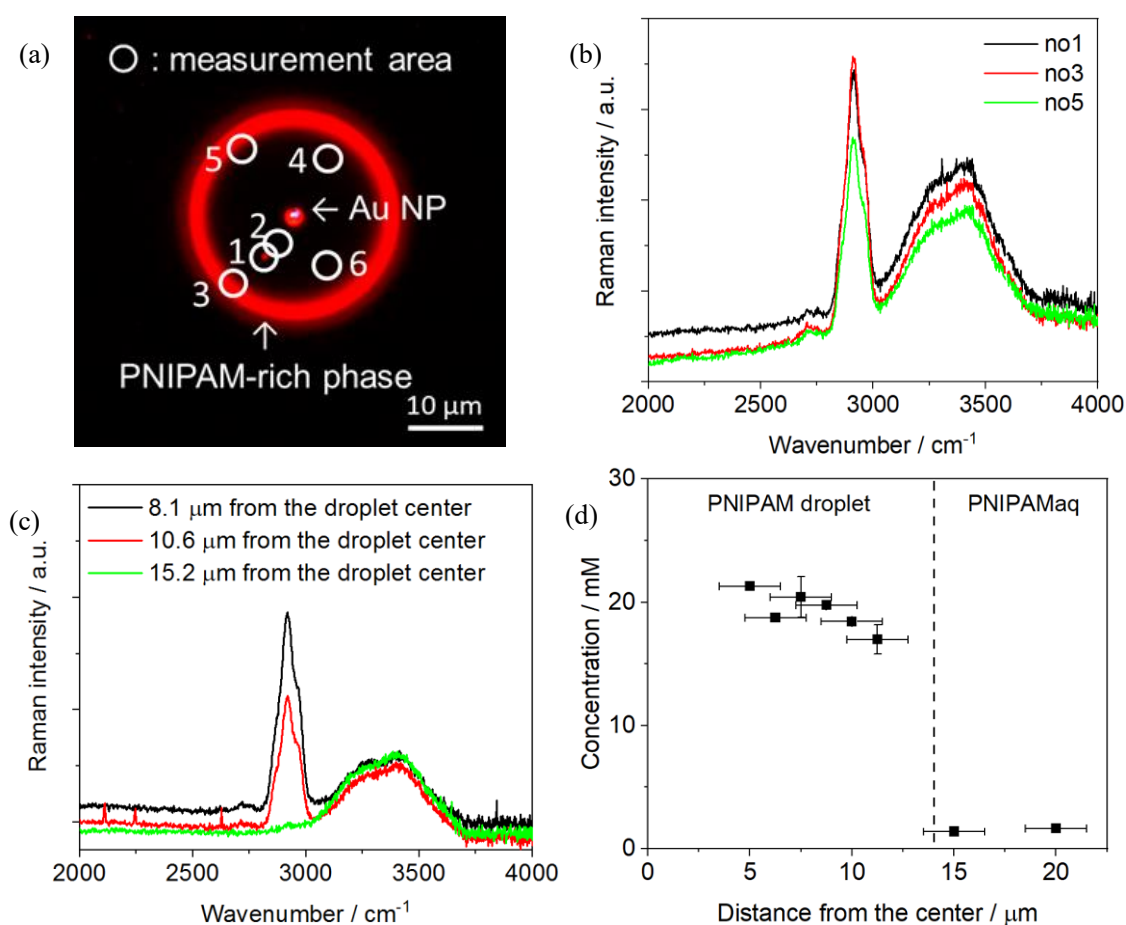


Figure 3.10 (a) Dark-field image of a PNIPAM-rich phase during Raman spectra measurement. (b) Raman spectra measured at various position in the PNIPAM-rich phase. The number corresponds to the number which is in (a). (c) Raman spectra measured at various distance from the PNIPAM-rich phase center. (d) The concentration of the PNIPAM-rich phase as a function of distance from the PNIPAM-rich phase center. 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 mW μm⁻², respectively.

局所加熱によって形成された PNIPAM 液滴内部の濃度は均一ではないといえる。また、液滴外の濃度は液滴に近くても 2.5 mM 以下と低濃度であり一定だった。PNIPAM 液滴が形成される前の PNIPAM 溶液の濃度は 0.33 mM だったのに対し、ポリマーリッチな相の中心付近では約 20 mM まで濃縮されていた。東海林らが報告している光トラッピングによって捕捉した PNIPAM 液滴は 5.4 mM の PNIPAM 水溶液から 160 mM へと濃縮できたと報告されている¹⁹³。この文献で報告された濃縮率は約 30 倍であるのに対し、本研究の局所加熱によって形成した PNIPAM 液滴の濃縮率は約 60 倍と光トラッピングの方法よりも 2 倍濃縮率が高いことになる。光トラッピングの方法はレーザーの入射強度として 300 mW 必要であるのに対し、本研究の局所加熱の方法はレーザー入射強度が 2 mW で十分である。このことから熱応答性高分子において金ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用した局所加熱は、光トラッピングよりも局所加熱による濃縮率

が高く、必要な照射強度が低くて済むというメリットがあるといえる。

Fig. 3.10d で液滴中心に近づくほど濃度が高いことはわかったが、中心から $5\text{ }\mu\text{m}$ までの測定データが一切ない。このパラグラフではこの問題について議論する。実際に PNIPAM 液滴の中心付近のラマンスペクトルを測定した。そのときの結果を Fig. 3.11 の黒線で示す。スペクトルはラマン信号を示しておらず、S/N 比の悪いノイズがのった信号が検出された。Fig. 3.2 の実験系に記されてある分光器手前にあるピンホールを中心に、液滴中心のラマン信号を入れたときに得られた。一方、液滴中心の信号をピンホールの中に入れなかったときの結果を Fig. 3.11 の赤線で示す。PNIPAM と水由来のラマン信号がしっかり検出された。つまり、液滴中心で発光が起こっているのではないかと考えた。そこで、ガラス基板に固定された水中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射したときと、ガラス基板に固定された PNIPAM 水溶液中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射したときの暗視野画像を観察した。そのときの画像がそれぞれ Fig. 3.12a と b である。これらの画像を測定したときハロゲンランプは照

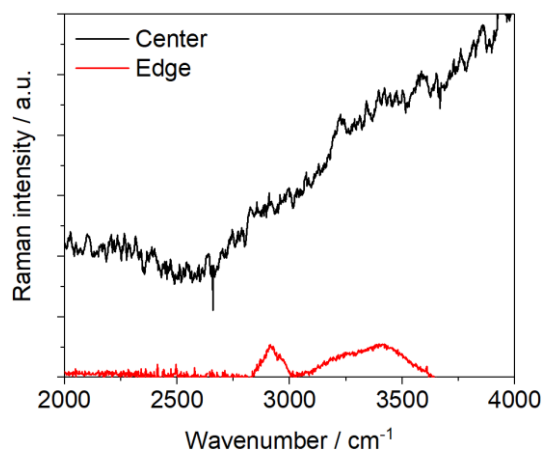


Figure 3.11 Raman spectra of center of a PNIPAM droplet were measured at center of pinhole (black line) and edge of pinhole (red line). 488, 637 nm laser power density are $1.8, 0.85\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$, respectively.

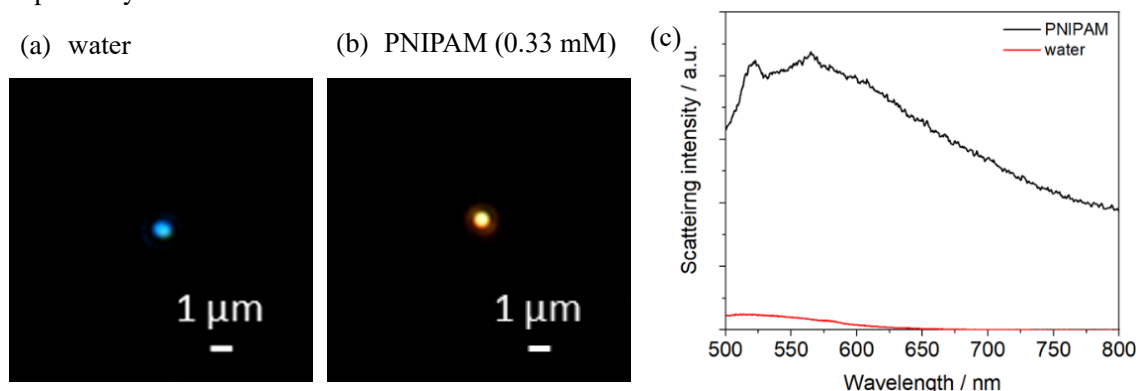


Figure 3.12 Emission imaging of (a) water and (b) aqueous PNIPAM solution (0.33 mM) by irradiating with 488 nm laser. Laser power density is $1.8\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$. (c) Emission spectra of water (red line) and aqueous PNIPAM solution (black line).

射しなかった。Fig. 3.12a で示されるように水中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射しても青緑色のレーザー光が観察されるだけだった。しかし、PNIPAM 水溶液中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射した場合はレーザー光の青緑色が観察されるわけではなく黄色い発光体が観察された。また、この発光スペクトルを測定したところ Fig. 3.12c のようなスペクトルが得られた。水中の発光スペクトル(赤線)の発光強度に比べて PNIPAM 水溶液中の発光スペクトル(黒線)の発光強度が非常に大きいことがわかった。水中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射しても発光がみられなかったにもかかわらず、PNIPAM 水溶液中に浸漬された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射すると黄色い発光がみられた。つまり、488 nm 励起で金ナノ粒子が発光したわけではなく、PNIPAM が発光したといえる。したがって、PNIPAM の液滴中心のラマンスペクトルは PNIPAM の発光によって妨げられて検出できなかったといえる。以上から、PNIPAM が自家蛍光を示したと解釈している。したがって、液滴中心のラマンスペクトルは測定できず、液滴中心のラマン信号がピンホールに入らない限界の位置(液滴中心から 5 μm 以上離れた位置)からしか液滴内部のラマン信号が測定できないことがわかった。

ラマンスペクトルを測定すると PNIPAM が相転移する前のランダムコイルの状態か相転移した後のグロビュール状態かを判断することができると報告されている¹⁹²。その文献で報告されているスペクトルが Fig. 3.13a である。下から順番に、光トラッピングによって形成された液滴、グロビュール状態、ランダムコイル状態のラマンスペクトルを示す。特に注目すべき点は 2922 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} にピークが分離していることである。2922 cm^{-1} のピーク強度よりも 2945 cm^{-1} のピーク強度の方が高い場合はランダ

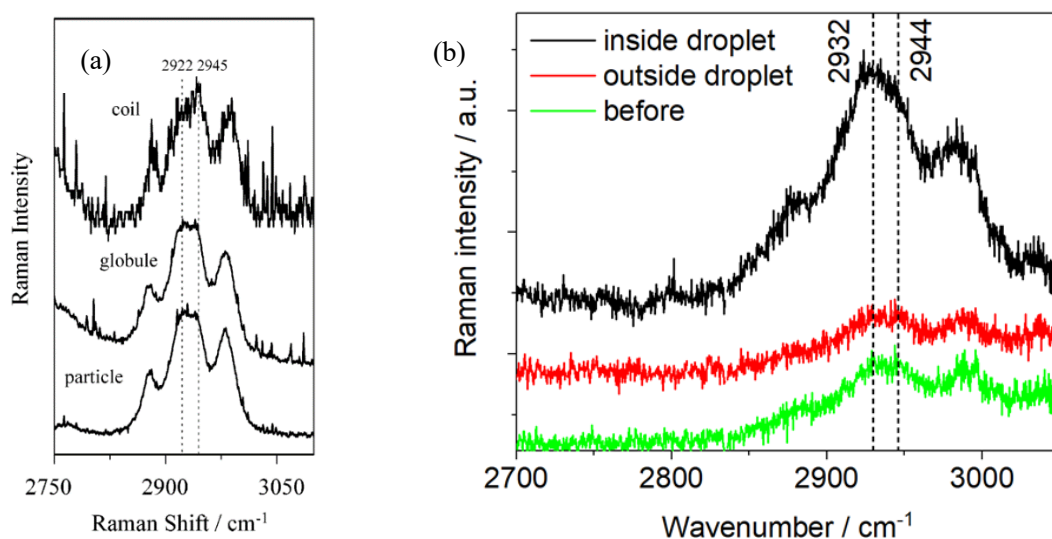


Figure 3.13 (a) Raman spectra of the laser-induced PNIPAM particle, the globular state, and the coiled state. Laser power is 0.19 W. (b) Raman spectra of the PNIPAM droplet generated due to local heating. 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 $\text{mW } \mu\text{m}^{-2}$, respectively. Expanded spectra around 2750-3100 cm^{-1} . Peak-splitting was observed at the center band into 2925 and 2945 cm^{-1} .

ムコイル状態、 2945 cm^{-1} のピーク強度よりも 2922 cm^{-1} のピーク強度の方が高い場合はグロビュール状態を示すと報告されている。つまり、この位置を測定することでPNIPAMの状態が判別できる。そこで、局所加熱によって形成されたPNIPAM液滴の $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトルを測定した。このとき得られたスペクトルがFig. 3.13bである。今回は非常に測定範囲が狭いので 1800 grooves/mm のグレーティングを用いた。Fig. 3.13bから、 2932 cm^{-1} と 2944 cm^{-1} に分離していることがわかる。若干波数は異なるものの、ほぼ文献値と同じとみて問題ない。液滴内部、液滴外部、 488 nm レーザーを照射する前のPNIPAM水溶液のラマンスペクトルをそれぞれFig. 3.13bの黒線、赤線、緑線で示す。これらのグラフから、液滴内部のみ 2944 cm^{-1} のピーク強度よりも 2932 cm^{-1} のピーク強度の方が高く、液滴外部または 488 nm レーザーを照射する前のPNIPAM水溶液は 2932 cm^{-1} のピーク強度よりも 2944 cm^{-1} のピーク強度の方がわずかに高かった。したがって、PNIPAM液滴内部はグロビュール状態、PNIPAM液滴外部または 488 nm レーザーを照射する前のPNIPAM水溶液はランダムコイル状態であると判別できた。レーザー加熱によって相分離が起こり形成した液滴はLCSTを超えており、液滴外部またはレーザー加熱する前のPNIPAM水溶液はLCSTを超えていないはずなので妥当な結果といえる。

PNIPAMと同様にFig. 3.5aで示されるように 488 nm レーザー照射中のみに観察された散乱体がPDEAの液滴であるか調べるためにPDEAのラマンスペクトルも測定した。その散乱体を測定する前にPDEAのラマンスペクトルを知っておく必要があるため、重合して得られたPDEAの固体のラマンスペクトルを測定した。その結果をFig. 3.14aに示す。いくつかのピークが観察された。すでにPDEAのIRスペクトル測定の論文が報告されており¹⁹⁴、それを参考にFig. 3.14aのラマン信号に対応した分子振動をTable 3.3にまとめた。続いて、Fig. 3.5aで観察された散乱体のラマンスペクトルを測定した結果がFig. 3.14bである。このラマン信号に対応した分子振動をTable 3.3に示す。Fig. 3.14aとbを比較すればわかるようにラマンスペクトルが完全に一致していることから、Fig. 3.5aで観察された散乱体はPDEAの液滴であることが判明した。Fig.

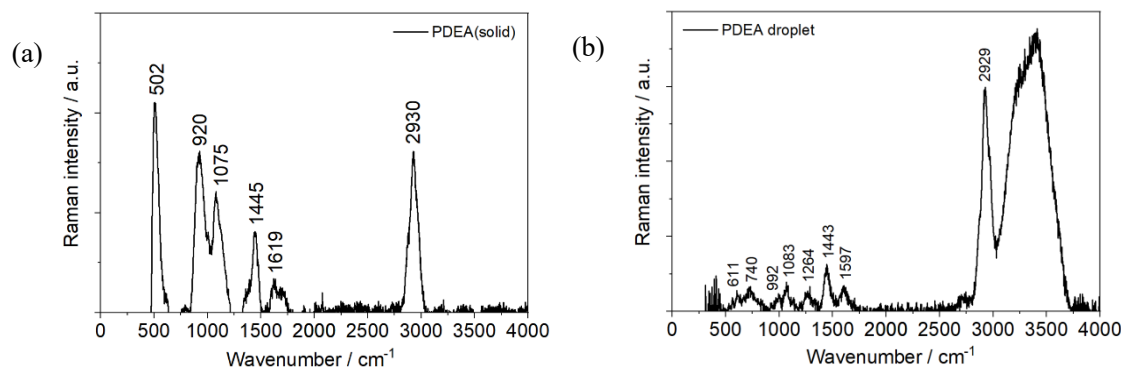


Figure 3.14 (a) Raman spectra of solid of PDEA. (b) Raman spectra of PDEA droplet during laser irradiation. $488, 637\text{ nm}$ laser power density are $1.8, 0.85\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$, respectively.

Table 3.3 Observed Raman peaks and assignment of the individual bands observed for solid and droplet of PDEA.

Wavenumber / cm^{-1}		Assignments
solid	droplet	
502	611	CC skeletal vibration
920,1075	992, 740, 1083	CH ₃ rolling of CH ₂ CH ₃ CC stretching of CH ₂ CH ₃ CH ₂ twisting
	1264	CH ₃ deformation
1445	1443	CH ₂ bending
1619	1597	amide I
2930	2929	antisymmetric CH ₂ stretching of CH ₂ CH ₃

3.14b を見ると 3000 cm^{-1} 付近に PDEA のピークが、 $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ に水のピークがあることがわかる。したがって、PNIPAM の場合と同様に $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲を測定すれば PDEA 水溶液の濃度を見積もることができ、これは既に報告されている¹⁹⁵。したがって、PDEA 液滴の濃度を見積もることを試みた。PDEA の液滴の濃度を見積もる前に PDEA の濃度と PDEA に由来するピークと水に由来するピークの強度比の関係を知っておかなければならない。そこで、様々な濃度の PDEA 水溶液(0.25, 2.5, 10, 20, 30 wt%)のラマンスペクトルを測定した。その結果が Fig. 3.15a である。PDEA 水溶液の濃度が高いほど PDEA に由来するピークの強度が高くなっていることがわかる。この結果から作成された PDEA の検量線が Fig. 3.15b である。検量線が作成できたので、続いて液滴のラマンスペクトルを測定した。488 nm レーザーを金ナノ粒子に $1.8\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で照射したときに観察された画像を Fig. 3.15c に示す。637 nm レーザーが極力カメラに入らないようにするため、Fig. 3.2 で示すようにカメラの手前に 650 nm のロングパスフィルターを入れているので、画像が赤く見えた。中心にある大きな液滴のラマンスペクトルとその外側にある小さな液滴のラマンスペクトルを測定するために Fig. 3.15c に示す 1 番と 2 番の位置に 637 nm レーザーを $0.85\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で照射した。観察された液滴はレーザー照射中でも液滴の形状が円形を維持し続けているわけではなく、液滴表面がわずかに波打っている様子が観察された。そのとき得られたラマンスペクトルを Fig. 3.15d に示す。金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射する前に測定したラマンスペクトルを黒線、Fig. 3.15c の 1 番の位置で測定したラマンスペクトルを赤線で、Fig. 3.15c の 2 番の位置で測定したラマンスペクトルを緑線で示す。Fig. 3.15c に示すように、液滴直径が約 $12\text{ }\mu\text{m}$ と PNIPAM に比べて小さかった。PDEA も PNIPAM と同様に液滴中心付近では Fig. 3.11 のような発光が観察されたため、PDEA も液滴中心から $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内ではラマンスペクトルは測定できなかった。したがって、Fig.

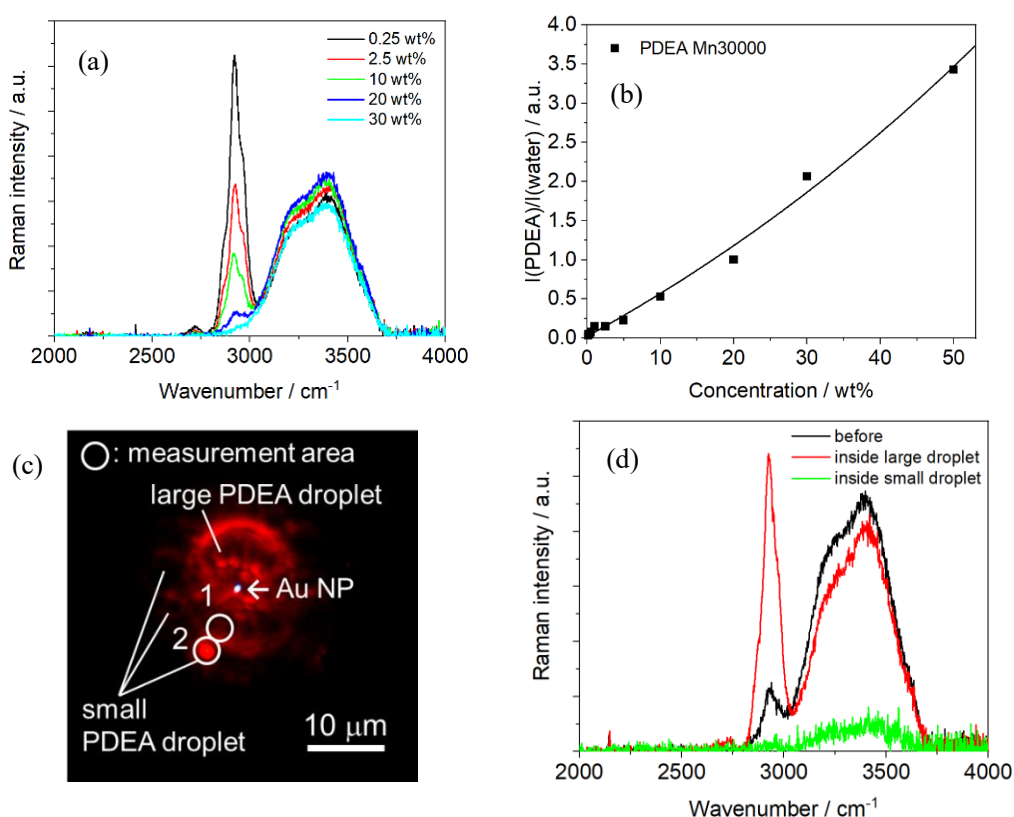


Figure 3.15 (a) Raman spectra of the various concentration of aqueous PDEA solution (0.25, 2.5, 10, 20, 30 wt%). 637 nm laser power density is 0.85 mW μm⁻². (b) Calibration curve of the PDEA concentration as a function of the ratio of Raman intensity of PDEA to that of water. (c) Dark-field image of PDEA droplets during Raman spectra measurement. (d) Raman spectra of aqueous PDEA solution (5 wt%) before 488 nm laser irradiation (black line), large PDEA droplet at No.1 in (c) (red line), and small PDEA droplet at No.2 in (c) (green line). 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 mW μm⁻², respectively.

3.15c で示す 1 番と 2 番の位置でしかラマンスペクトルが測定できず、PDEA の液滴内部の濃度分布を見積もることはできなかった。Fig. 3.15b の結果と Fig. 3.15d の結果を用いると、488 nm レーザーの照射前の溶液の濃度が 4.0 wt%、液滴内部の濃度が 22.0 wt%、液滴外の溶液の濃度が 6.7 wt%であるとわかった。488 nm レーザーを照射する前の PDEA 水溶液の濃度は 5.0 wt%だったため、1 wt%ほどの誤差が生じていると考えられる。また、Fig. 3.15c の 1 番の領域が 22 wt%と見積もられたことから PDEA の液滴は 5 wt%から 20 wt%に濃縮されたことになる。つまり、液滴内部の濃度は PDEA 水溶液濃度の約 4 倍は濃縮した。PNIPAM の液滴は約 60 倍に濃縮されたので、PDEA の液滴は PNIPAM の液滴の 15 分の 1 しか濃縮できていないことになる。このもっとも大きな原因は PNIPAM と PDEA の構造の違いだと考える。Fig. 3.16a に示すように、PNIPAM はアミド基をもち O の部分と窒素原子と結合している H の部分で水分子と水素結合をすることができる。一方、Fig. 3.16b に示すように PDEA もアミド基を

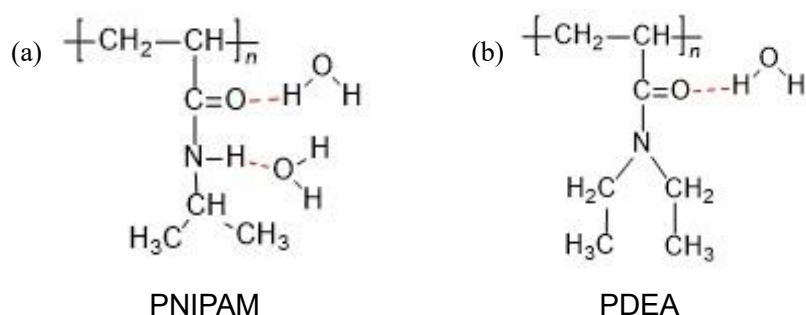


Figure 3.16 Scheme illustration of hydrogen bonding for (a) PNIPAM and (b) PDEA.

もち **O** の部分で水分子と水素結合できるが、窒素原子と **H** は結合していないためその部分では水素結合が起こらない。LCST 以下の状態では Fig. 3.16 に示されたような状態であるが、LCST を超えると水素結合が切れるので脱水和が起こる。PNIPAM はアミド基の部分で隣に位置する側鎖と分子内水素結合を示すが、PDEA はアミド基の部分で隣に位置する側鎖と分子内水素結合ができない。したがって、分子内水素結合を起こす PNIPAM の方が分子内水素結合を起こさない PDEA よりも収縮率が高い¹⁹⁶。以上から、PDEA よりも PNIPAM の方が収縮するので濃縮率も PNIPAM の方が高いと考えられる。

Fig. 3.10a や Fig. 3.15c のように観察された画像の面を **xy** 平面と定義したとき、**z** 軸方向のラマンスペクトルの分解能について検討した。Fig. 3.10b-d や Fig. 3.15d の結果は全て **xy** 平面でのみ測定された結果であり、**z** 軸方向の濃度勾配について言及していない。観察された液滴の形状がドーム状なのか球体なのかはわからないが、Fig. 3.17a のような球体であると予想する。もし球体であればラマンスペクトルの測定位置が Fig. 3.17b の(i)のように中心付近では液滴の **z** 軸方向の距離が長く、(ii)のように液滴と溶液の界面付近では液滴の **z** 軸方向の距離が短い。この曲率の影響で液滴中心の方が高濃度であるという結果になったという可能性がある。そこで、照射する 637 nm レーザーの焦点位置の **z** 軸方向を変え、PNIPAM 液滴のラマンスペクトルを測定した。そのときの結果を Fig. 3.18 に示す。Fig. 3.18a は液滴中心から正の **x** 方向に 7 μm 離れた位置で測定されたラマンスペクトルを、Fig. 3.18b は液滴中心から正の **x** 方向に 10 μm 離れた位置で測定されたラマンスペクトルを示す。Fig. 3.18a も b も測定位置の **z** 方向が

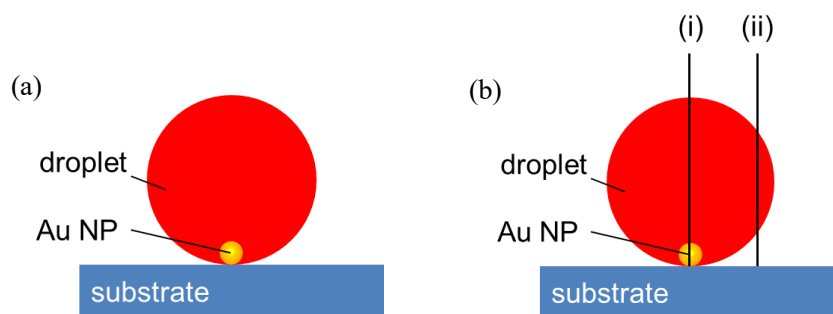


Figure 3.17 Scheme illustration of droplet. Measurement position is (i) center and (ii) edge.

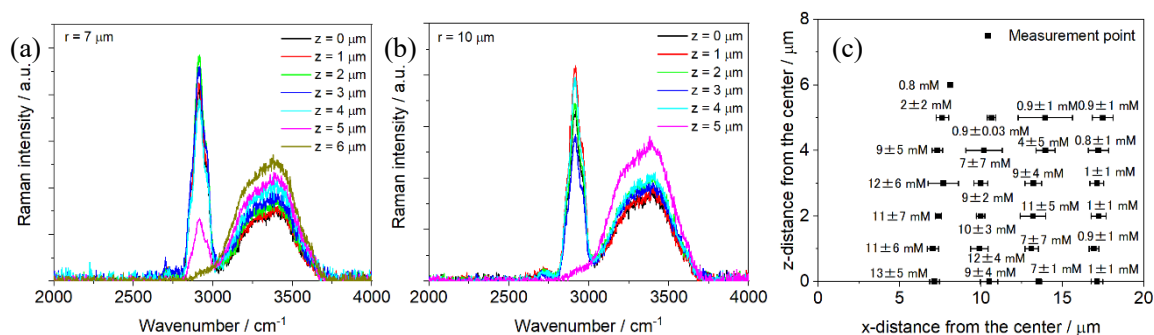


Figure 3.18 Raman spectra in droplet at (a) 7 μm and (b) 10 μm from the droplet center. (c) The concentration of the PNIPAM droplet as a function of distance from the droplet center. 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 $\text{mW } \mu\text{m}^{-2}$, respectively.

液滴中心から離れるにつれて PNIPAM の CH 振動に由来するピークと水の OH 振動に由来するピークの強度比が小さくなっていることがわかる。これらのデータをまとめたものを Fig. 3.18c に示す。横軸は液滴中心を原点とした x 軸方向を、縦軸は液滴中心を原点とした z 軸方向を表す。それぞれの測定位置をプロットし、その位置で測定されたラマンスペクトルをもとに見積もられた濃度を横に記載している。見積もられた濃度を見てみると、どの測定位置においても z 軸の値が大きくなるにつれて液滴の濃度が下がっていることがわかる。このことから、大きく分けて三つのことが説明できる。一つ目は、液滴内部は z 方向にも濃度勾配が生じていることである。Fig. 3.10 の結果からは xy 方向に濃度勾配が生じていることがわかったが、Fig. 3.18 からさらに z 方向にも濃度勾配が生じていることが明らかとなった。すなわち、単一金ナノ粒子のレーザー加熱による局所加熱によって形成された PNIPAM 液滴内部の濃度分布は均一ではなく、液滴中心から離れるほど三次元的に濃度勾配が生じていることがわかった。二つ目は、実験で用いた系で測定されたラマンスペクトルの z 方向の分解能があるということである。もし z 方向の分解能がなければ Fig. 3.17 のように液滴形状がわからないだけでなく、液滴内部の濃度勾配が生じているかどうかもわからない。しかし、測定位置の z 方向を変えると濃度が変わっていたことから、z 方向の分解能があることは明らかである。三つ目は、測定位置の z 方向を変えて液滴の形状を見積もることができるということである。Fig. 3.18c を見ると x 方向が液滴中心から 7 μm 離れた位置では z 方向が 4 μm を超えた位置から、x 方向が液滴中心から 10 μm 離れた位置では z 方向が 4 μm から 5 μm 離れた位置から濃度が急激に下がっていることがわかる。測定位置の z 方向を変えたときに観察された液滴の暗視野画像を Fig. 3.19a に示す。z 方向が液滴中心から 2 μm 離れた位置ではそこまで液滴の直径は変化したようにはみられなかったが、液滴中心から 4 μm 離れた位置ではわずかに液滴直径が小さくなり、5 μm 離れた位置では液滴直径が急激に小さくなるとともに、液滴全体が赤く散乱している様子が観察された。暗視野画像は屈折率差が大きいところで散乱が起こり、それを観察しているので液滴全体が散乱している、すなわち液滴の頂点付近を観察していることになる。これら

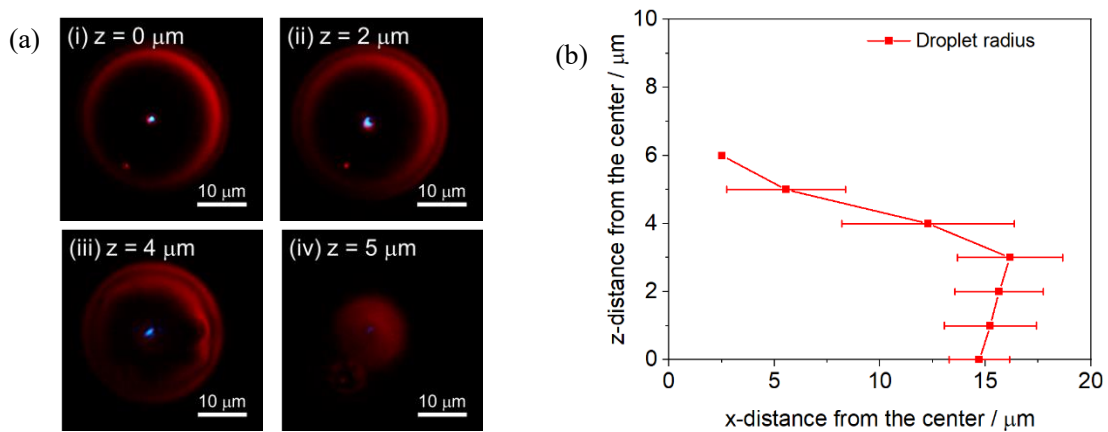


Figure 3.19 (a) Dark-field image of a PNIPAM droplet during Raman spectra measurement by changing z-direction. (b) Droplet radius and droplet shape obtained from (a). 488, 637 nm laser power density are 1.8, 0.85 $\text{mW } \mu\text{m}^{-2}$, respectively.

をもとに液滴の xy 面上における半径をプロットしたものが Fig. 3.19b である。 z 方向が液滴中心から $3 \mu\text{m}$ 離れた位置まではわずかに液滴直径が大きくなっており、 $3 \mu\text{m}$ を超えると急激に液滴直径が小さくなっていることがわかる。したがって、液滴の最大幅は $z = 3 \mu\text{m}$ の位置であり、液滴の高さは約 $6 \mu\text{m}$ であることがわかった。つまり、液滴の形状は Fig. 3.17 のような球体ではなく、直径 $30 \mu\text{m}$ 、高さ $6 \mu\text{m}$ のつぶれたラグビーボールのような形状をしていると推察できる。Fig. 3.18c と Fig. 3.19b の結果をわかりやすく重ね合わせた結果を Fig. 3.20 に示す。暗視野顕微鏡下で観察された液滴の半径の外側と内側で等高線の間隔が狭くなっていることがわかる。液滴の半径とラマンスペクトルによって見積もられた濃度が一致していることから、液滴の形状は信憑性の高いデータであるといえる。ラマンスペクトルを測定することによって液滴内部の濃度勾配を観察でき、液滴形状を三次元的に見積もることができた。

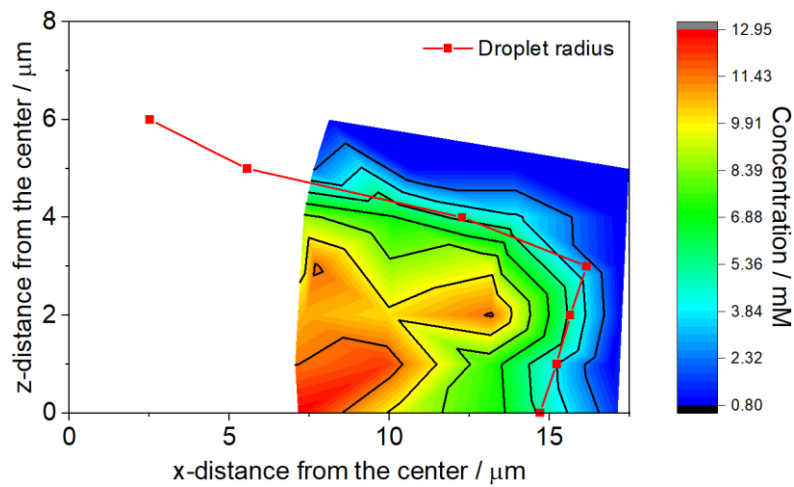


Figure 3.20 Contour map of the concentration of the PNIPAM droplet and droplet radius as a function of distance from the droplet center by combining Fig. 3.18c and Fig. 3.19b.

3.5 数値シミュレーションによる液滴成長メカニズムの解明

3.3 節と 3.4 節で照射時間に伴って液滴が大きく成長し、熱応答性高分子が濃縮されていることがわかった。しかし、駆動力や液滴形成のメカニズムはわかっていない。そこで工学分野の多くで使用される有限要素法ソフトウェアである COMSOL Multiphysics を用いてシミュレーションを行うことで液滴形成の解明を図った。これらのシミュレーションはすべて定常状態で計算した。上述したとおり、PDEA の液滴は複数形成されるのでモデルが非常に複雑になる。一方、PNIPAM 液滴は一つで単純なモデルなので今回は PNIPAM 液滴の場合に限ってモデルを作成した。まず、Fig. 3.3a で得られた結果をもとにレーザー照射強度が $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 、液滴直径が $2.5 \mu\text{m}$ の系を想定してモデルを作成した。計算に用いた物理定数は付録 1 に示す。液滴の形状はわからないが、球状でガラス基板と点接触していると仮定した。

得られた温度分布を Fig. 3.21a に示す。粒子温度は 400 K を超えており、LCST(305 K)を超える領域が形成された液滴よりもかなり広範囲であることがわかった。すなわち、LCST を超える領域で相転移が起こっているが、相転移した PNIPAM 分子が凝集することで高濃度の液滴を形成していたということになる。

相転移した PNIPAM 分子が凝集し液滴へと成長するために熱対流が駆動力として働いているのではないかと考え、同じモデルで熱対流を計算した(Fig. 3.21b)。形成された液滴周囲では液-液界面が生じ、さらにそこで温度勾配が形成されるため、マランゴニ対流が発生した。その速度は液滴の側面付近で最も速く、 200 mm s^{-1} を超える。この速度は PNIPAM 分子を集積させる力として十分である。また、マランゴニ対流の方向は溶液から液滴に向かった後、液滴に沿って溶液へと流れている。つまり、相転移した PNIPAM 分子はマランゴニ対流によって加熱された金ナノ粒子周囲に集積し、疎水性

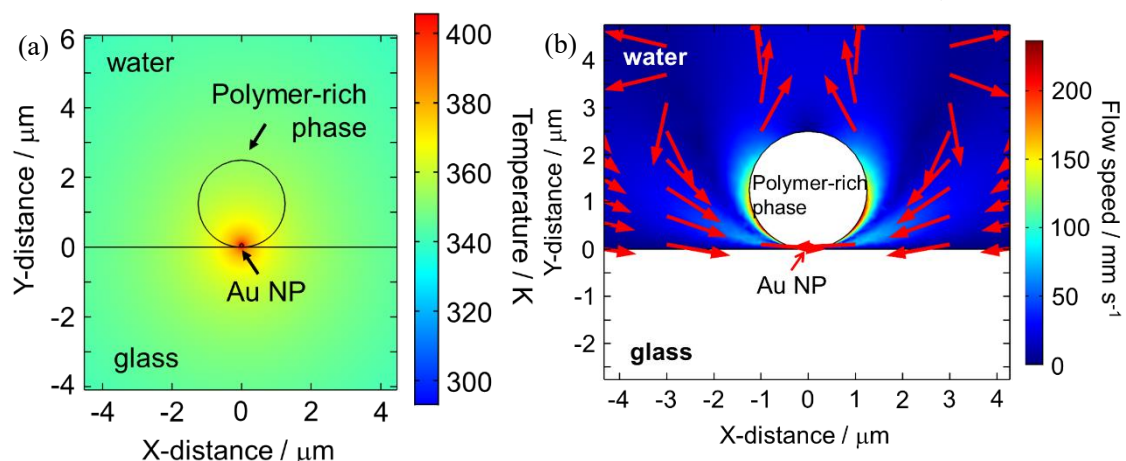


Figure 3.21 (a) Simulated temperature distribution around PNIPAM droplet. (b) Simulated convective flow around PNIPAM droplet. Diameter of PNIPAM droplet is $2.5 \mu\text{m}$. Laser power density is $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$.

相互作用によって液滴へと成長すると説明できる。レーザー照射強度が $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以下のとき、Fig. 3.6c で確認されたように照射 10 秒まで成長し、それ以降は成長しなくなった。レーザー照射直後は温度上昇によって金ナノ粒子周囲の PNIPAM 分子が相転移・相分離を起こすことで液滴を形成すると考えられる。液滴が形成されると Fig. 3.21b で示されるマランゴニ対流が発生することで広範囲かつ多数の PNIPAM 分子が金ナノ粒子周囲に集積されることで直径 $2.5 \text{ } \mu\text{m}$ の大きさまで成長したと推察する。照射 10 秒後液滴が成長しなくなったのは、マランゴニ対流によって集積できる PNIPAM 分子の数が減少したことが原因であると考ええる。

一方、レーザーの照射強度が $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ のとき、Fig. 3.10 や 3.19 に示されるように液滴の直径は約 $30 \text{ } \mu\text{m}$ であり、高さが $6 \text{ } \mu\text{m}$ 程度である。したがって、Fig. 3.21 のような球状の液滴のモデルでは現象を説明できない。そこで、Fig. 3.10 と 3.19 で得られた結果に基づいて、液滴直径が $30 \text{ } \mu\text{m}$ 、高さが $6 \text{ } \mu\text{m}$ で十分にガラス基板と接触した液滴のモデルを作成した。計算で用いた物理定数は Fig. 3.21 と同じく付録 1 に記載されたとおりである。そのモデルを用いて得られた温度分布を Fig. 3.22a に示す。 $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の強度でレーザーを照射すると金ナノ粒子の温度は約 450 K に到達した。発生した熱による温度分布は、おそらく液滴形状の影響で加熱された金ナノ粒子を中心に同心円状に広がらず、液滴の頂点付近の温度がわずかに低い非対称な分布であることがわかった。LCST を超える温度領域は直径 $400 \text{ } \mu\text{m}$ であり、非常に広範囲にわたって熱が伝搬されていることがわかった。このモデルにおいて熱対流の計算結果を Fig. 3.22b に示す。Fig. 3.21b とは異なり、液滴の頂点付近の対流速度が最も速く、約 170 mm s^{-1} だった。また、対流方向も異なっており、液滴頂点に向かって流れたあと液-液界面に沿って液滴から遠ざかるように溶液へと流れた。液滴の高さが低いのはマランゴニ対流によって液滴が押しつぶされているのではないかと推測できる。ラマンスペクトル測定によ

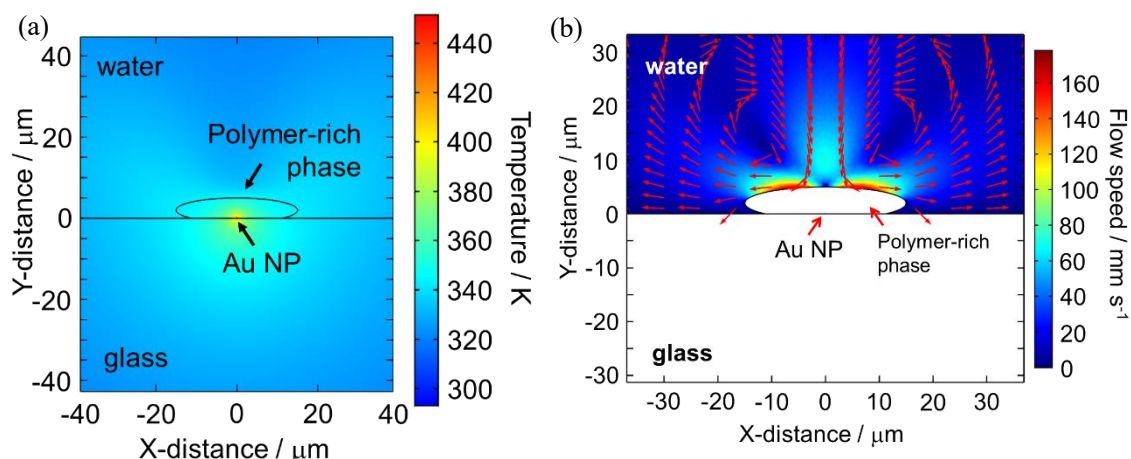


Figure 3.22 (a) Simulated temperature distribution around PNIPAM droplet. (b) Simulated convective flow around PNIPAM droplet. Laser power density is $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$.

って液滴形状を見積もることで、実験で観察された液滴形成にさらに近いモデルでシミュレーションすることができた。

次に、Fig. 3.6c で確認されたように PNIPAM の場合、レーザー照射強度が $1.5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以上のとき、液滴形成過程が二段階ある原因についてシミュレーションから解明することを試みた。液滴が形成された初期段階でどのような形状をしているのかわからないため、基板と点接触した真球と仮定してモデルを作成した。Fig. 3.6c から、レーザーを照射して 3 秒以内に液滴直径は $1 \mu\text{m}$ を超えているため、レーザー照射した初期段階(液滴直径が 500 nm)の場合の温度分布と対流速度を計算した。そのときの結果を Fig. 3.23 に示す。レーザー照射強度は $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で計算した。Fig. 3.23a から粒子温度は約 450 K であることがわかった。Fig. 3.23b から対流速度は液-液界面で最も速く、約 500 mm s^{-1} であることがわかった。これらのことからレーザーを照射した直後、金ナノ粒子が約 450 K まで上昇してマランゴニ対流によって PNIPAM 分子が運ばれたことでレーザー照射 10 秒までは急速に液滴が成長したと考えられる。レーザー照射 10 秒で液滴が直径約 $2.5 \mu\text{m}$ に成長すると、Fig. 3.21b に示すように速度はかなり遅くなっていることがわかる。以上から、レーザーを照射して数秒後には Fig. 3.23b に示されるように液滴周囲で最速 500 mm s^{-1} の熱対流が発生することで金ナノ粒子周囲に PNIPAM が集積され液滴を形成する。このときの熱対流の向きは液滴に近づいてから離れる方向に流れるため、液滴は下から押し上げられる力を受ける。しかし、PNIPAM の集積によって液滴が成長すると Fig. 3.21b に示すように熱対流の速度が遅くなるため、PNIPAM の集積する量が減る。したがって、レーザー照射 10 秒後で液滴の直径が一度飽和する。加えて、熱対流の速度が遅くなることによって液滴が押し上げられる力が弱くなるため、重力によって徐々に液滴がつぶれた形状になる。このとき液滴の直径が大きくなっているように見えるため、二段階の液滴成長が観察されたと推察する。液滴が球形ではなくつぶれた形状になったとき、Fig. 3.22b に示すように熱対流の向きが

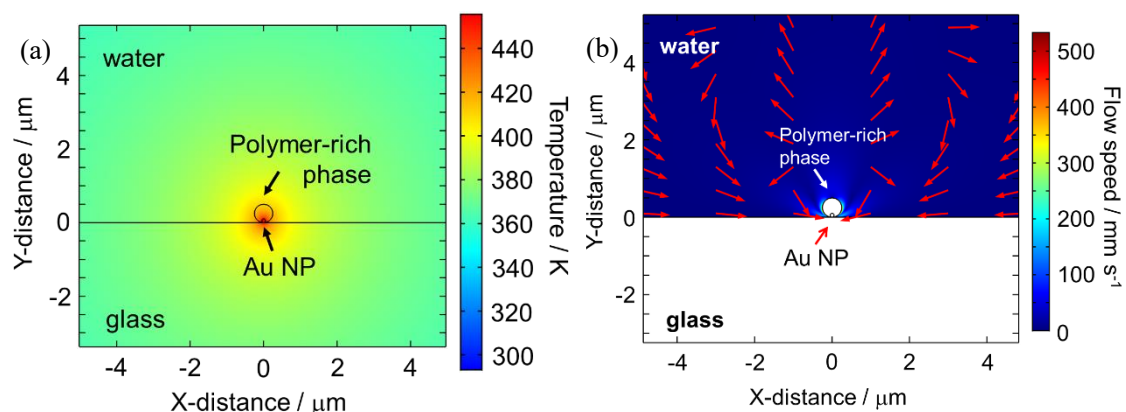


Figure 3.23 (a) Simulated temperature distribution around PNIPAM droplet. (b) Simulated convective flow around PNIPAM droplet. Laser power density is 1.8 mW mm^{-2} .

反対方向に変わるとともに熱対流の速度が遅くなる。これらによって、液滴直径は徐々に飽和すると考えられる。

ここで、ポリマーが熱泳動によって金ナノ粒子周囲に集積したと報告された論文がある^{20,75}。本研究の PNIPAM 集積の駆動力が熱対流であると記載したが、熱泳動の可能性もある。1.2.1 節でも述べたとおり、熱泳動はソーレー係数の符号によって働く力の向きが変わる。そこで、PNIPAM のソーレー係数はどうなのか調べた。喜多らによると、PNIPAM のソーレー係数は 20℃以上の温度では正であると報告されている^{107,197}。つまり、PNIPAM に働く熱泳動は温度の高い方向から低い方向にしか向かわない。実験結果では温度の高い金ナノ粒子に集積したため、熱泳動の寄与は小さいと考える。

続いて、考えられる駆動力は熱浸透圧である。熱浸透圧とは固・液界面における温度勾配によって生じる力である⁹⁰⁻⁹³。Yang らは熱浸透圧による流体変化を調べるために、シミュレーションを行った⁹²。好熱性基板のとき、熱浸透圧は基板に近づいた後、基板に沿って離れる方向に働き、嫌熱性基板のとき、熱浸透圧は基板に沿った方向から粒子に近づいた後、粒子から離れる方向に働くと報告された。しかし、基板間距離が 1 μm 以上の領域では熱浸透圧はほとんど影響しないと報告されている^{36,90}。本研究の基板間距離は 200 μm で基板間距離がかなり離れているので、熱浸透圧の影響は無視できるほど小さいと考えられる。

最後に、熱対流に乗って金ナノ粒子周囲に近づいてきた PNIPAM 分子はどのように集積するかについて議論する。金薄膜にレーザーを照射して生じた加熱によってバブルを発生させ、バブルと金薄膜の間に生じる隙間でキャピラリーフォースが働き、それによって物質を集積できたと報告されている論文がいくつかある^{20,24,77}。キャピラリーフォースとは圧力差により狭い領域に物が入り込むときに働く力のことである。日常では、水の入ったコップに箸を立てると箸の間の狭い領域に水が入り込み液面が上がる現象がある。これもキャピラリーフォースによる現象である。本研究においてもキャピラリーフォースによって PNIPAM は金ナノ粒子周囲に集積したのではないかと考える。金ナノ粒子にレーザーを照射すると加熱され LCST 以上の領域の PNIPAM 分子は相転移しグロビュールになる。グロビュール同士が疎水性相互作用によって凝集することで小さな液滴が形成される。そうすると液滴と基板の間に狭い領域ができるので、そこでキャピラリーフォースが働き、多くの PNIPAM 分子が集積すると考える。

3.6 液滴のマニピュレーションとナノスケールにおける熱重合の検討

3.6.1 xy 方向のマニピュレーション

液滴形成のメカニズムは解明された。この液滴をさらに応用できるようにするために、液滴のマニピュレーションができるか検討した。光トラッピングにおいて、液滴を形成できることは既に報告されており^{193,198}、これによって液滴内部に治療薬を内包すれば

光トラッピングによって治療薬を特定の場所に送り届けることが可能である。そこで注目したことは局所加熱においてもマニピュレーションできればドラッグデリバリーとして応用できるのではないかとということである。前節で記載したとおり、局所加熱による PNIPAM の濃縮率は光トラッピングによる濃縮率よりも高い。濃縮率はレーザーの照射強度によって変えることができるので、もし局所加熱による濃縮率を光トラッピングによる濃縮率と同じにするならばレーザーの照射強度がさらに小さくて済む。したがって、局所加熱によるマニピュレーションができれば、光トラッピングよりもさらに低い照射強度で安全にドラッグデリバリーが可能となる。そこで、局所加熱による PNIPAM 液滴のマニピュレーションを検討した。これまでの実験では、Fig. 3.2 左上のように金ナノ粒子を基板に固定させてレーザーを照射していたが、この系では金ナノ粒子同士の距離が遠いので液滴のマニピュレーションは難しい。そこで、金ナノ粒子を基板に固定しないで溶液中に分散させて実験した。金ナノ粒子は $5.6 \times 10^8 \text{ particles mL}^{-1}$ の濃度で BBI solution の市販の金ナノ粒子を分散させた。PNIPAM 水溶液(0.33 mM)中に分散された金ナノ粒子にレーザーを照射したときに観察された結果を Fig. 3.24 に示す。Fig. 3.24a-i で示されている画像の中心にある青色の光が 488 nm のレーザー光であり、その付近に観察される黄色く散乱したものが金ナノ粒子である。溶液中に金ナノ粒子を分散させているため、その散乱光はぼやけて観察された。Fig. 3.2 の左上のように上側の基板表面に 488 nm レーザーを集光して照射したときは、金ナノ粒子がレーザー光に近づきレーザー加熱可能だったが、下側の基板表面に 488 nm レーザーを集光して照射したときは金ナノ粒子は近づかずレーザー加熱ができなかった。したがって、488 nm レーザーは全て上側の基板表面に集光して照射した。また、Fig. 3.24a-i のように分散された金ナノ粒子の近くで 488 nm レーザーを照射すると、すぐに金ナノ粒子が近づいてきてレーザー加熱が起こった。しかし、分散された金ナノ粒子が遠いところで

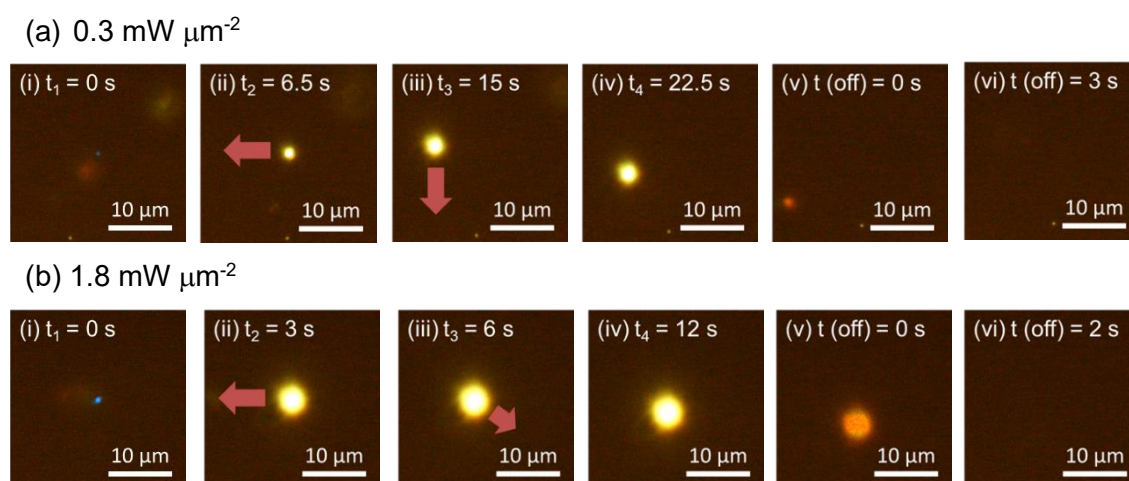


Figure 3.24 Dark-field images of PNIPAM droplet due to photothermal manipulation on glass substrate. The concentration of solution is 0.33 mM. Laser power density is (a) 0.3 and (b) $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Concentration of aqueous PNIPAM solution is 0.33 mM.

488 nm レーザーを照射してしまうとレーザー加熱が起こるまでに非常に時間がかかった。したがって、分散された金ナノ粒子が近くにいるところの基板表面に 488 nm レーザーを照射することとした。488 nm レーザーの照射強度が $0.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ よりも低いときは金ナノ粒子がレーザー集光点に近づいてこなかったためレーザー加熱は起こらなかったが、Fig. 3.24a に示すように 488 nm レーザーの照射強度が $0.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ のときは、レーザー加熱が起こり分散された金ナノ粒子周囲で PNIPAM 液滴が形成された (Fig. 3.24a-ii)。液滴が形成された状態でマニピュレーションできるか確認するために 488 nm レーザーを $0.87 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ の速度で左に動かすと、Fig. 3.24a-iii に示すように液滴も左に動かすことができた。さらに、レーザーを下に動かすと Fig. 3.23a-iv に示すように液滴も下に動いた。また、レーザーの照射を止めると PNIPAM 液滴は瞬時に消えて観察できなくなった。その一方で、レーザー照射されていた金ナノ粒子はレーザーを切った位置で観察された (Fig. 3.24a-v)。レーザーの照射を止めて 3 秒が経過したときには、Fig. 3.24a-vi のようにレーザー照射された金ナノ粒子も溶液中に分散された様子が確認された。つまり、局所加熱によって液滴をマニピュレーションできることがわかった。

続いて、488 nm レーザーの照射強度を上げるとどう変化するのか観察した。レーザーの照射強度を $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ のときの結果を Fig. 3.24b に示す。Fig. 3.24a の場合と同様に分散された金ナノ粒子の近くで 488 nm レーザーを照射した (Fig. 3.24b-i)。レーザー照射後すぐに金ナノ粒子が近づいてきて、レーザー照射 3 秒後には Fig. 3.24b-ii に示すようにレーザー照射強度が $0.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の場合よりも大きな液滴が観察された。その理由として、レーザー強度が高いと粒子温度とその周囲温度が高くなるので、相分離を起こす領域が広いためだと考える。Fig. 3.24b-ii の位置から左に $0.87 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ の速度で動かすと形成された液滴も左に動かすことができた (Fig. 3.24b-iii)。さらに、右下にレーザー光を動かすと Fig. 3.24b-iv のように液滴も動いた。また、レーザーを切った瞬間は Fig. 3.24b-v のように液滴がわずかに小さくなっただけでまだ観察されていたが、レーザーを切って 2 秒後には液滴も照射された金ナノ粒子も溶液中に分散された (Fig. 3.24b-vi)。レーザーの照射強度を $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以上にして照射した場合は、金ナノ粒子が近づいてきた後に基板に付着してしまい液滴をマニピュレーションすることはできなかった。レーザーの照射強度が高いと金ナノ粒子が融解してしまい基板に付着 (プリンティング) が起こる、または式(1-2-2)の第二項で示される散乱力によってプリンティングが起こる場合がある^{18,35,199-202}。プリンティングを起こらないようにするために、サンプルの基板をガラス基板ではなくサファイア基板に変えて同様に実験した。ガラス基板の熱伝導率は $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるのに対し、サファイア基板の熱伝導率は $42.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、サファイア基板の方が熱を拡散させる速度が速いので同じ強度でレーザーを照射してもガラス基板よりもサファイア基板の方が金ナノ粒子やその周囲の温度が低くなる²⁰³。したがって、ガラス基板よりもサファイア基板を用いた方が金ナ

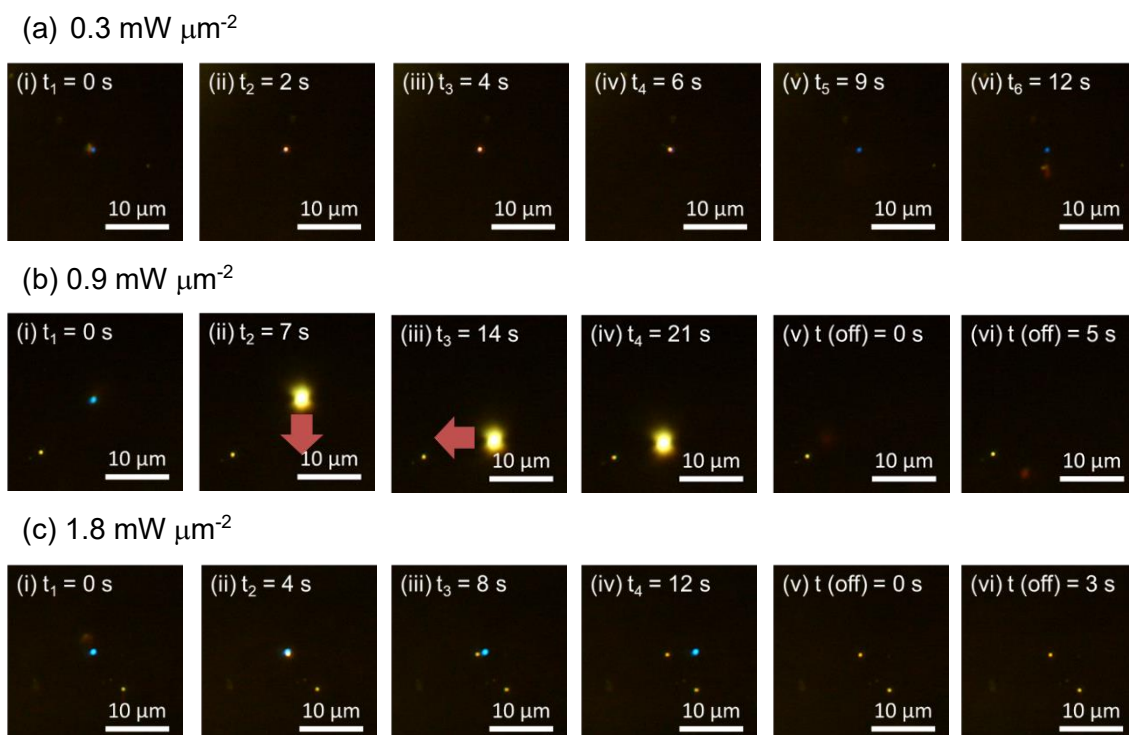


Figure 3.25 Dark-field images of PNIPAM droplet due to photothermal manipulation on sapphire substrate. The concentration of solution is 0.33 mM. Laser power density is (a) 0.3, (b) 0.9, and (c) $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Concentration of aqueous PNIPAM solution is 0.33 mM.

ノ粒子のプリンティングが起こりにくいと考えられる。サファイア基板を用いて実験した結果が Fig. 3.25 である。まず、488 nm レーザーの強度を $0.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で照射した (Fig. 3.25a)。溶液に分散された金ナノ粒子付近に 488 nm レーザーを照射すると金ナノ粒子がレーザー光付近に近づいてくる様子は観察されたが、レーザー光にとどまることがなかったためレーザー加熱ができなかった (Fig. 3.25a)。ガラス基板よりもサファイア基板の方が熱伝導率が高く金ナノ粒子の粒子温度が低いため、液滴形成に至らなかったのではないかと考えられる。レーザーの照射強度を $0.9 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ にすると金ナノ粒子がレーザー集光点に近づき液滴を形成した (Fig. 3.25b-ii)。488 nm レーザーを $0.87 \mu\text{m s}^{-1}$ の速度で下に移動させると、形成された液滴も下に動く様子が観察された (Fig. 3.25b-iii)。さらに、レーザーを左に動かすと Fig. 3.25b-iv のように形成された液滴も左に動いた。レーザーの照射を止めると形成されていた液滴は瞬時に溶液に分散され、観察できなくなった (Fig. 3.25b-v)。レーザーの照射を止めて 5 秒後には液滴もレーザー照射された金ナノ粒子も完全に観察できなかった (Fig. 3.25b-vi)。この結果から、サファイア基板でも同様に液滴をマニピュレーションできることが示された。さらに照射強度を上げて $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で照射すると、Fig. 3.25c-ii のようにレーザー集光点に金ナノ粒子が近づいていたが、レーザー光を $0.87 \mu\text{m s}^{-1}$ で右に動かすと Fig. 3.25c-iii のように金ナノ粒子が動かず基板に付着した。したがって、レーザーの照射を止めても金ナ

ノ粒子が基板から離れることはなかった(Fig. 3.25c-v, vi)。この結果から、金ナノ粒子が基板に付着する原因はレーザー加熱によるものではなく、レーザー照射による散乱力によってプリンティングが起こったと推察される。ガラス基板を用いて $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の強度で照射したときに液滴をマニピュレーションできたにもかかわらず、サファイア基板を用いて $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の強度で照射したときに液滴をマニピュレーションできなかった理由は解明できなかった。サファイア基板を用いた場合には、液滴がマニピュレーションできたのは $0.9 \sim 1.5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の範囲だけであり、それ以下の強度では金ナノ粒子がレーザー照射エリアにとどまらなかったためレーザー加熱が起こらず、それ以上の強度では金ナノ粒子が基板に付着してしまい、液滴のマニピュレーションができないという結果となった。ここで注目すべき点は形成された液滴のサイズである。ここで、ガラス基板を用いた場合とサファイア基板を用いた場合の形成された液滴の直径を測定した。照射時間に伴って成長速度が遅くなり液滴の大きさは一定となった。したがって、液滴の大きさが一定になったサイズをレーザーの照射強度に対してプロットした結果を Fig. 3.26a に示す。ガラス基板を用いた場合もサファイア基板を用いた場合もレーザーの照射強度が高くなるとともに形成された液滴の直径も大きくなったことがわかる。また、ガラス基板よりもサファイア基板の方が形成された液滴の直径が小さい。この原因はガラス基板の熱伝導率よりもサファイア基板の熱伝導率の方が高いことだと考える。つまり、マニピュレーション中に加熱された金ナノ粒子は基板と接しているのではないかと推察する。また、ガラス基板よりもサファイア基板の方がマニピュレーションできる 488 nm レーザーの照射強度の範囲が狭いことがわかる。サファイア基板を用いたときのレーザーの照射強度が $1.5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ のときは、液滴成長がそれ以下の照射強度の場合と異なっていた。そのときの結果を Fig. 3.26b に示す。比較として $0.9 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ の場合の液滴成長についてもプロットしている。レーザーの照射時間が長くなるにつれて液滴の成長速度が遅くなり、やがて一定の大きさになる。しかし、 1.5 mW

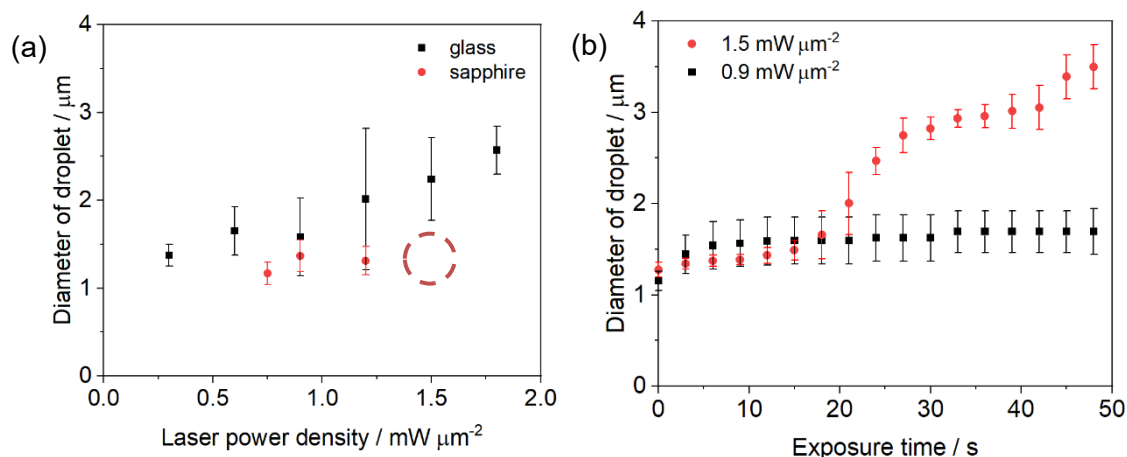


Figure 3.26 (a) Diameter of PNIPAM droplet as a function of laser power density. Used substrates are glass (black point) and sapphire (red point). (b) Diameter of PNIPAM droplet as a function of exposure time. Laser power densities are $0.9 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (black point) and $1.5 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (red point).

μm^2 の強度を照射した場合は照射してすぐに液滴が一定の大きさになるが、照射 20 秒後に再び液滴が成長し、照射 40 秒後にも再び成長する様子が観察された。これにより、液滴のサイズを判断することができなかったため Fig. 3.26a にプロットできなかった。この原因はバブルの発生やマランゴニ対流などの影響が考えられるが、いずれもサファイア基板でのみ起こる現象とは考えにくく明確な原因はわからなかった。

3.6.2 z 方向のマニピュレーション

Fig. 3.24 や 3.25 で観察された液滴のマニピュレーションは xy 平面で観察されたものであり、z 軸方向のマニピュレーションは行っていない。そこで、z 軸方向にレーザー集光点を動かして実験した。そのときに観察された画像を Fig. 3.27a に示す。まず、Fig. 3.27b の赤い点線で示すようにガラス基板の表面で金ナノ粒子を加熱させて PNIPAM 液滴を形成させた (Fig. 3.27a-i)。その状態から対物レンズを下げて 488 nm レーザーの集光点をサンプル溶液中へと移動させた (Fig. 3.27a-ii)。このとき、まだ PNIPAM 液滴の散乱光が観察された。さらに集光点を下げていき基板から $3.5 \mu\text{m}$ 離れたとき、Fig. 3.27a-iii のようにわずかに PNIPAM 液滴の散乱光が観察され、 $3.5 \mu\text{m}$ 以上基板から距離を離すと Fig. 3.27a-iv のように観察された液滴が消えて、照射されていた金ナノ粒子が浮遊している様子が確認された (Fig. 3.27a-iv の赤点線の円内)。もし、光トラッピングによって液滴を動かしているとする、基板からある距離離れると突然

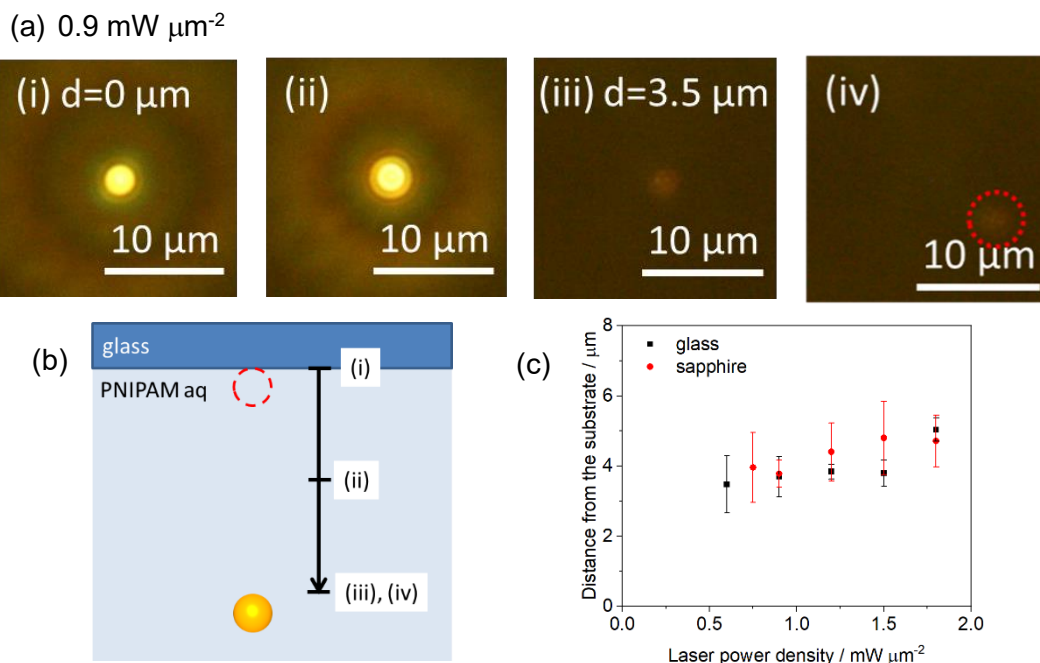


Figure 3.27 (a) Dark-field images of PNIPAM droplet by changing z-axis direction. Laser power density is $0.9 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Concentration of aqueous PNIPAM solution is 0.33 mM . (b) Schematic illustration of movement for Au NP. (c) Distance from glass substrate as a function of laser power density. Used substrates are glass (black point) and sapphire (red point).

捕捉できなくなるという現象が説明できない。したがって、これは光熱マニピュレーションによって捕捉されたと考えられる。さらにこれらの結果を受け、レーザー強度に対して基板からどれくらい距離を離すと金ナノ粒子がレーザー光の集光点から離れてしまうのかを測定した結果を Fig. 3.27c に示す。ガラス基板とサファイア基板を用いた場合で、それほど差がないことがわかる。基板から離れるにつれて基板の冷却効果は減少するため、当然の結果である。また、レーザーの照射強度とともにわずかに基板から離れる距離が長くなった。もし、Fig. 3.27 で観察された現象が光熱マニピュレーションによるものだとするならば、z 軸方向に液滴をマニピュレーションしたときにどの z 軸方向の位置においても観察される画像は同じにならなければならない。したがって、Fig. 3.27 で観察された現象は観察面だけ z 軸方向が変化しており、金ナノ粒子や形成された液滴は基板と溶液の界面に位置しているだけなのではないかと考えた。レーザーの集光点が金ナノ粒子上になくてもデフォーカスされた状態のレーザー光でも金ナノ粒子を加熱することは可能であり、Fig. 3.27a-iii で観察された液滴の小さな散乱光も理解できる。つまり、Fig. 3.27a で観察された現象は 488 nm レーザーで固-液界面に金ナノ粒子を勾配力と散乱力を利用して捕捉しながら加熱を起こしていただいただけであると考えられる。しかし、Fig. 3.2 に示すように、用いた対物レンズの NA が 0.7 と非常に低く捕捉力が小さいと考える。そこで、637 nm レーザーで金ナノ粒子を PNIPAM 水溶液中で捕捉し、488 nm で捕捉された金ナノ粒子を加熱できるように Fig. 3.28 で示す実験系を用いて実験した。637 nm レーザーで金ナノ粒子を捕捉できるように NA=1.3 の対物レンズを用いた。488 nm レーザーと 637 nm レーザーは同軸上に照射できるように調整した。また、捕捉された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射するためには、捕捉された金ナノ粒子がカメラで観察できなければならない。しかし、637 nm レーザーを照射していると 637 nm レーザー光が金ナノ粒子の散乱光よりも強いので、637 nm レーザーをカットしなければならない。そこで、カメラ(Nikon, DS-5M)の前に 635 nm のノッチフィルター(Chroma Technology, ZET635NF)をいれることでカメラ上で 637 nm レーザー光をカットすることができた。637 nm レーザー光が集光できているか、また、どのタイミングで 637 nm レーザーを照射したか確認するためにはカメラ上で観察しなければならない。そこで、別のカメラ(SHODENSHA, DN3V-300)を用いて 637 nm レーザーの照射をカメラ上で確認できるようにした。

金ナノ粒子を 5.6×10^7 particles mL⁻¹ で分散させた PNIPAM(0.33 mM)水溶液中に 637 nm レーザーを本研究の実験系の最大出力である $4.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で照射したが、溶液中で金ナノ粒子を捕捉することができなかった。レーザーの出力が足りなかったことが原因だと考える。金ナノ粒子を溶液中に捕捉するのではなく、ガラス基板と溶液の界面で捕捉した後、捕捉した金ナノ粒子を溶液中に移動させるという方法で実験を試みた。基板と溶液の界面で捕捉はできたが、金ナノ粒子の体積が小さいためか溶液中に移動させることはできなかった。もし、基板と溶液の界面で液滴を形成すれば捕捉対象物の体

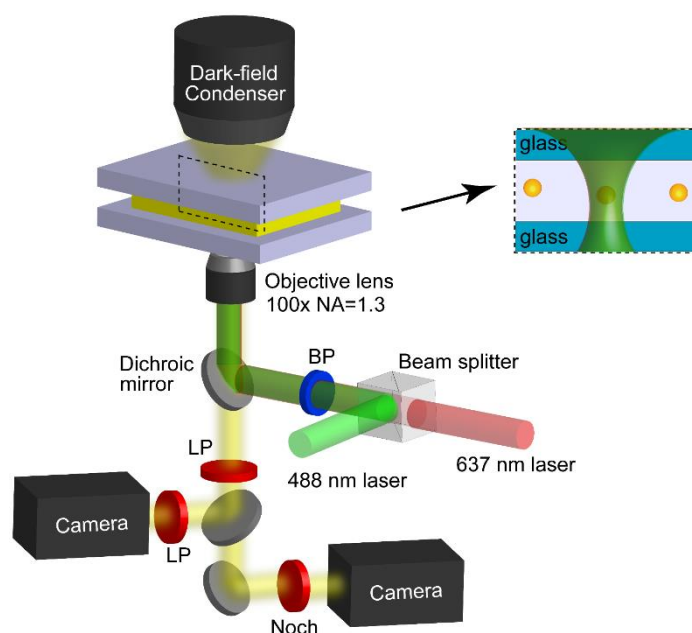


Figure 3.28 Schematic illustration of experimental setup for trapping and local heating a Au NP.

積が大きくなるので、溶液中に移動させることができるのではないかと考えた。そこで、637 nm レーザーを基板と溶液の界面で照射して金ナノ粒子を捕捉し、488 nm レーザーを捕捉した金ナノ粒子に照射することで液滴を形成させ、その後に溶液中でマニピュレーションしようと考えた。ガラス基板と溶液の界面で捕捉したときの結果を Fig. 3.29a に示す。635 nm のノッチフィルターを用いたので 637 nm のレーザー光は画像からは見えない。637 nm レーザーをガラス基板と溶液の界面に照射したとき、Fig. 3.29a-i の点線の円の内部に示されるように、637 nm レーザーを照射して 44 秒後に分散された金ナノ粒子が 637 nm レーザーの集光点へと移動している様子が確認できる。637 nm レーザーを照射して 52 秒後に、分散された金ナノ粒子がレーザー集光点に捕捉された(Fig. 3.29a-ii)。637 nm レーザー集光点に捕捉された金ナノ粒子に 488 nm レーザーを $1.8 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ で照射すると、Fig. 3.29a-iii のように大きく液滴が成長した。液滴が十分成長したところで 637 nm と 488 nm レーザーを溶液中へと移動させると液滴の直径が徐々に小さくなった(Fig. 3.29a-iv, v)。レーザー集光点をさらに溶液中へと移動させると液滴が観察できなくなったので、両方のレーザーの照射を止めて観察面をガラス基板と溶液の界面に戻したときに観察された画像が Fig. 3.29a-vi である。点線の円の内部を見ると散乱体が観察された。Fig. 3.29a-iii と比較するとわかるように、これは最初にレーザーを集光した位置と一致しており、金ナノ粒子であると思われる。すなわち、レーザーを照射することで金ナノ粒子が融解してしまい、基板に付着したのではないかと考えられる。この現象はレーザー照射による金ナノ粒子の温度が高いことが原因と考えられるので、ガラス基板よりも熱伝導率の高いサファイア基板を用いて同様

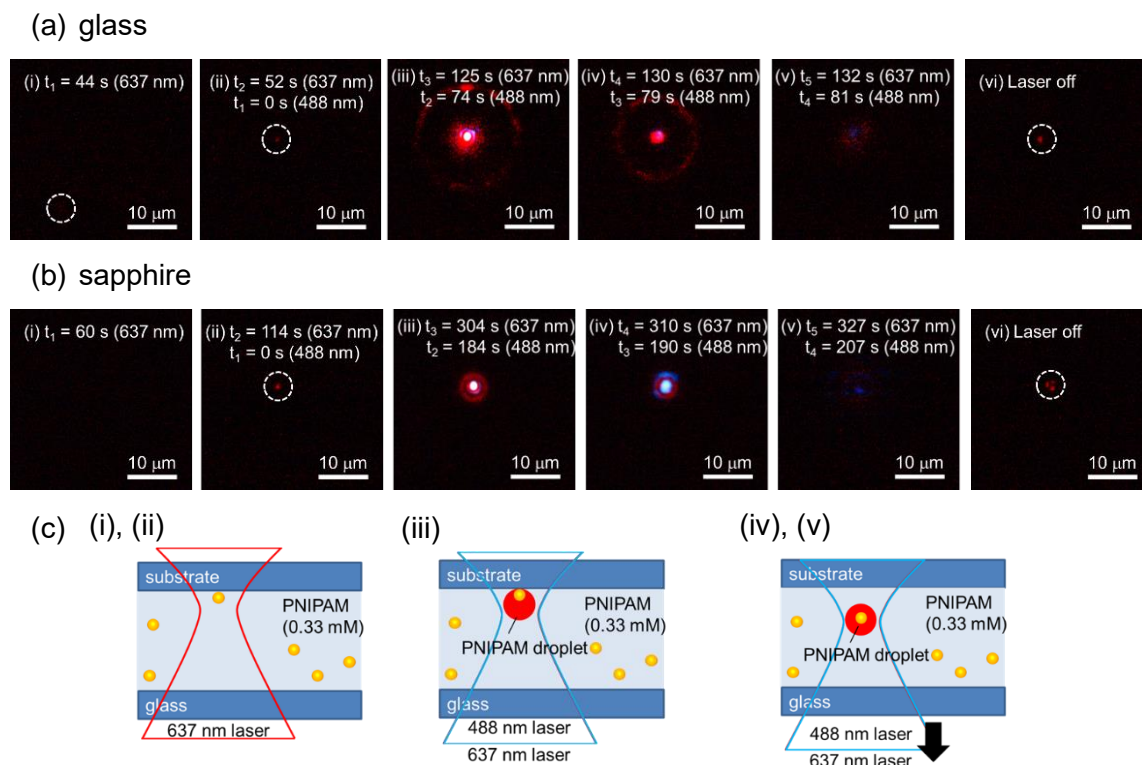


Figure 3.29 Dark-field images of PNIPAM droplet by using (a) glass substrate and (b) sapphire substrate. 488 and 637 nm laser power density are 1.8 and 4.3 mW μm^{-2} , respectively. Concentration of aqueous PNIPAM solution is 0.33 mM. (c) Schematic illustration of (a) and (b). Left illustration is corresponding to (a) and (b) –(i), (ii). Center illustration is corresponding to (a) and (b) –(iii). Right illustration is corresponding to (a) and (b) –(iv), (v).

に実験した。そのときの結果が Fig. 3.29b である。637 nm レーザーを照射して 114 秒後によく金ナノ粒子が集光点に捕捉された(Fig. 3.29b-ii)。金ナノ粒子が捕捉されたことを確認し、488 nm レーザーを 1.8 mW μm^{-2} で照射したときの結果が Fig. 3.29b-iii である。液滴が形成されたがガラス基板を用いた場合よりかなり小さかった。サファイア基板の熱伝導率がガラス基板よりも高いので、金ナノ粒子の温度が低いことによって LCST を超える領域が狭い。したがって、形成された液滴が小さかったと考えられる。ガラス基板を用いたときと同様にレーザーの集光点を溶液中に移動させると、徐々に液滴の大きさが小さくなった(Fig. 3.29b-iv, v)。レーザー集光点を溶液中に移動させていくと形成された液滴が観察できなくなったため、両方のレーザーの照射を止めて観察面をサファイア基板と溶液の界面に戻したときに観察された画像を Fig. 3.29b-vi に示す。点線の円の内部に散乱光が観察され、これもガラス基板を用いた場合と同様に金ナノ粒子が融解して基板に付着したものとみられる。したがって、Fig. 3.29c の左側のイラストのように 637 nm レーザーで金ナノ粒子を捕捉した後、488 nm レーザーを照射して Fig. 3.29c の真ん中のイラストのように液滴を形成させてもレーザー光の集光点を溶液中に移動させて Fig. 3.29c の右側のイラストのようになるのではなく、金ナノ

粒子と液滴は基板に固定されたまま捕捉できないことがわかった。637 nm レーザーの出力をもっと出すことができれば溶液中で金ナノ粒子を捕捉することができるだろうが、本研究の実験系では $4.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ 以上の照射強度で入射できないためこの実験は今後の課題として残ってしまった。

3.6.3 ナノスケールにおける熱重合

次に、局所加熱による光熱マニピュレーションを利用してナノスケールにおける熱重合が可能かどうか検討した。これまでの実験結果から、PNIPAM のマイクロナノスケールの相分離挙動が確認できているため、PNIPAM であれば顕微鏡下で重合ができたかどうか判断することができる。したがって、熱重合する対象としてモノマーである *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)を選んだ。バルクにおける NIPAM の熱重合は既に報告されており²⁰⁴、そのときの条件は以下のとおりである。モノマーとして NIPAM を 1.0 M、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN)を 1.2 mM 使用した。それらを溶媒であるメタノール 4 mL 中に入れ、60°Cで 4 時間加熱することで PNIPAM が重合できたと報告されている。これを参考に、同様の実験条件で局所加熱を用いた熱重合を試みた。用いた実験系は Fig. 3.2 で示されたものと同じである。最も重要なことは 60°Cで加熱することである。局所加熱で熱重合するためには、レーザーの照射強度を調節して金ナノ粒子の温度を 60°Cにしなければならない。すなわち、どれくらいのレーザー強度で金ナノ粒子に照射すれば 60°Cに到達するのか把握しておく必要がある。実験的に粒子や溶液の温度を見積もる方法はいくつか報告されている^{15,25,33,205,206}が、本研究では有限要素法を用いた数値シミュレーションからレーザ

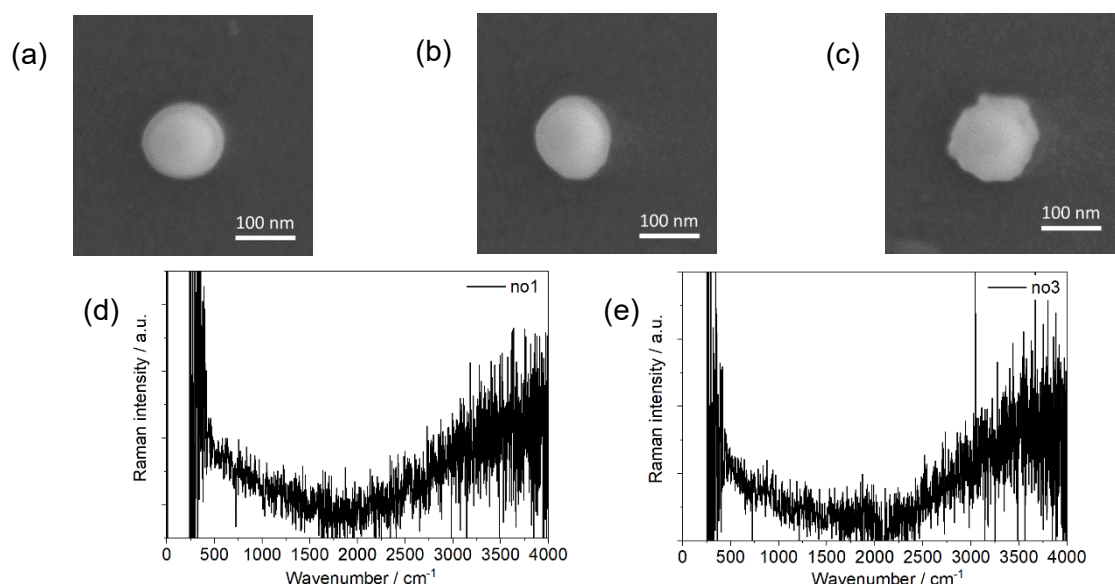


Figure 3.30 (a) SEM images of a bare Au NP. (b, c) SEM images of Au NP and attachment. 488 nm laser power densities are (b) 0.4 and (c) $1.2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Exposure times are (b) 4 hr and (c) 30 min. Raman spectra of attachment on a single Au NP (d) in (a) condition and (e) in (c) condition.

一照射強度に対する粒子温度を見積もった。Fig. 2.5a のガラスのグラフを確認すると粒子温度が 60°C すなわち 333 K となる照射強度がおよそ $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ であることがわかる。したがって、 $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ の照射強度で 4 時間金ナノ粒子に 488 nm レーザーを照射した。重合できているか確認するために SEM 画像を撮影した。 488 nm レーザーを照射した金ナノ粒子の SEM 画像を撮影する前に、比較対象としてレーザーを照射していない金ナノ粒子の SEM 画像を撮影した。その結果が Fig. 3.30a である。直径を測定したところ $128\pm 5\text{ nm}$ だった。続いて、 488 nm レーザーを $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で 4 時間照射したときの金ナノ粒子の SEM 画像を撮影すると Fig. 3.30b のように観察された。Fig. 3.30a と比較しても特に違いはみられなかった。直径を計測すると $127\pm 5\text{ nm}$ であり、レーザーを照射しなかった金ナノ粒子とほぼ同じであるといえる。つまり、SEM 画像からは重合できなかったと推察される。実際、顕微鏡下でも相分離は観察されなかったもので重合できていない。数値計算の結果では 488 nm レーザーを $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で照射すれば 60°C に到達するという結果が得られたが、実験上では $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ を照射しても 60°C に到達していないので重合が起こらなかったのではないかと考えた。そこで、 488 nm レーザーの照射強度を $1.2\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ に上げて同様に実験した。レーザー照射強度を上げて金ナノ粒子温度を上げると熱対流の速度が速くなるのでモノマーや開始剤を集積する速度も速くなる。したがって、照射時間を短くすることで集積する量を同じにできるのではないかと考えた。そのため、 488 nm レーザーの照射時間を 4 時間ではなく 30 分に変更した。そのとき観察された金ナノ粒子の SEM 画像を Fig. 3.30c に示す。金ナノ粒子周囲に何か付着しているように見えた。直径を測定すると $140\pm 4\text{ nm}$ だった。つまり、厚さ約 6 nm のシェル状のものが付着していることがわかった。しかし、顕微鏡下では相分離は観察されなかった。付着物が何かを判別するためにラマンスペクトルを測定した。レーザー照射によって得られた物質のラマン信号のみを観察するために、 488 nm レーザーを照射し終えてサンプルを作製後、サンプル溶液を取り除いて空気中でラマンスペクトルを測定した。 488 nm レーザーを $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で照射したときの金ナノ粒子の SEM 画像では何も付着していなかったが、念のためラマンスペクトルを測定した。そのときの結果を Fig. 3.30d に示す。 488 nm レーザーを照射した金ナノ粒子周囲に形成した物質の量がほとんどなかったためかラマン信号の S/N 比が悪く、また、分子振動に対応すると思われるピークは得られなかった。続いて、 488 nm レーザーを $1.2\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で 30 分照射したときに金ナノ粒子周囲に付着したラマンスペクトルを測定した。Fig. 3.30e に示すように、分子振動に対応するラマン信号を得ることができなかった。SEM 画像では付着物が確認できたが量が少なすぎてラマン信号が得られなかったと考える。付着物を増やすことでラマン信号が得られて重合できたか判断できると考えたので NIPAM の濃度を 2.0 M に、開始剤の AIBN の濃度を 9.6 mM に増やして実験した。 488 nm レーザーを $0.4\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ で 4 時間照射した。そのときに観察された金ナノ粒子の SEM 画像を Fig. 3.31a に示す。顕微鏡下では相分離する

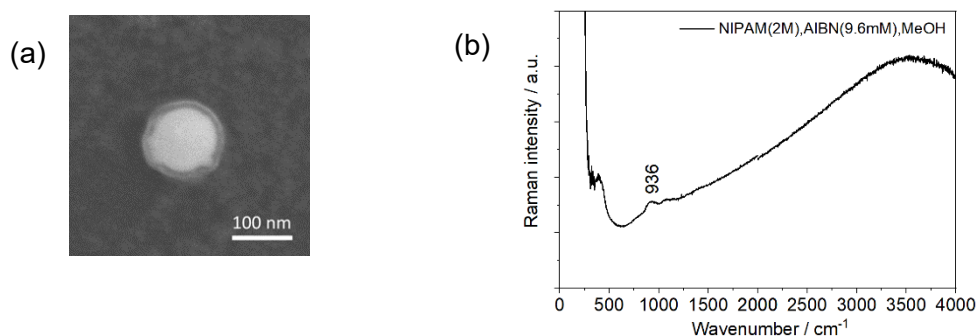


Figure 3.31 (a) SEM images of Au NP and attachment. 488 nm laser power density is $0.4 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$. Exposure time is 4 hr. (b) Raman spectra of attachment on a single Au NP.

様子は観察されなかったが、NIPAM と AIBN の濃度を上げることで金ナノ粒子周囲に付着物が確認された。直径を測定すると $133 \pm 4 \text{ nm}$ だった。つまり、厚さ約 2.5 nm のシェル状の付着物が形成されたことになる。予想していたよりも付着量は少ないが、付着物を同定するためにラマンスペクトルを測定した。その結果を Fig. 3.31b に示す。ほとんどのラマン信号は得られなかったが、 936 cm^{-1} のピークが検出された。おそらく C-C の骨格振動と思われるが、これだけの情報では少なすぎるため付着物の同定はできなかった。NIPAM や AIBN の濃度を上げることで局所加熱による集積率が増加して熱重合を促進させたと考えられるが、メタノールにこれ以上溶かすことは困難であるため熱重合ができるか検討を断念せざるをえない。したがって、本実験も課題の残る結果となった。

3.7 光トラッピングを利用した金ナノ粒子の配列

1.2 節でも述べたように、界面を利用した光トラッピングによってウレアやグリシンの結晶化、ポリスチレンや金ナノ粒子の新たな配列の観察が可能となった。気-液界面でトラッピングして L-フェニルアラニンを結晶化させた後、その周囲で PS 球を分散させておくとレーザー照射外で PS 球を捕捉できたと報告されている⁶⁰。レーザー光が結晶を伝搬することで伝搬された光が PS 球を捕捉する力に変えた。また、固-液界面で溶液に分散された PS 球を光トラッピングによって捕捉するとレーザー照射範囲を超えて PS 球が捕捉され、ホーンが形成されたとも報告されている⁶³。レーザー光がレーザー照射範囲内に捕捉された PS 球を伝搬することによってレーザー照射外で PS 球を捕捉できた。このように、界面を利用するとレーザー光の伝搬によってレーザー照射範囲外でも捕捉を可能にするという利点がある。レーザー光の伝搬が引き起こされることによって結晶化や新たな粒子の配列が起こったといえる。

光と金属ナノ構造の相互作用は電場を増強したり光の特性を変えたりすることができる。特に、光トラッピングを用いた金ナノ粒子の配列は金ナノ構造の作製において重要である。固-液界面において直線偏光の近赤外レーザーを用いて金ナノ粒子を捕捉す

ると、暗視野顕微鏡下で **swarming** が観測されたと報告されている²⁰⁷。直線偏光の近赤外レーザー光を照射することによって金ナノ粒子をダイポールとみなせるため、**optical binding** が起こることが原因と考えられている²⁰⁸⁻²¹⁰。しかし、なぜ捕捉された金ナノ粒子の数が増えると **swarming** が起こるのか明確にはわかっていない。そこで、金ナノ粒子の光熱変換によって発生する熱が影響しているのではないかと考えた。確かに直径 200 nm の金ナノ粒子 1 個の吸収断面積は小さい。**swarming** は 1000 個の捕捉された金ナノ粒子で形成されることもある。捕捉される金ナノ粒子の数が増えるとともに吸収断面積も増えるので、熱の影響があると考えた。実際、金薄膜や金ナノ構造の光熱変換によって発生した熱対流や熱泳動によって、物質を捕捉する論文はいくつも報告されている^{43,44,211,212}。ちなみに、水の近赤外光の吸収による温度上昇は数°Cと報告されている²¹³。そのため、水のレーザー光吸収による熱の影響は少ないと考えられる。

本実験では金ナノ粒子の **swarming** 中における温度上昇を観察するために、PNIPAM(International Laboratory USA, Mn 300,000)を用いた。これにより、**swarming** における光誘起による熱の寄与の検討を試みた。また、エチレングリコール(EG; Sigma-Aldrich Co.)とポリビニルアルコール(PVA; Wako Chemical Co., Mn 22,000)を用いた。本実験は 3.1 節の実験方法とは違うため、以下に実験方法を記載する。実験で用いた金ナノ粒子は平均直径 200 nm の市販で購入したもの(BBI Solutions)であり、ポリスチレン球は平均直径 500 nm の市販で購入したもの(PolyScience)である。実験で使用した金ナノ粒子とポリスチレン球の粒子濃度はそれぞれ 1.4×10^8 , 7.2×10^7 particles μL^{-1} に希釈した。その金ナノ粒子を PNIPAM 水溶液に分散させて 10 分間超音波処理した後、厚さ 100 μm のスぺーサー(Electron Microscopy Sciences)にサンプル溶液を 20 μL 滴下して、ガラス基板で挟んでチャンバー構造にしたものをサンプルとした(Fig. 3.32 右上)。ガラス基板は 10%の界面活性剤溶液(Hellmanex III, Hellma)に 12 時間浸漬させて親水化処理を行った後に用いた。これは金ナノ粒子が基板に付着するのを防ぐためである。本研究で用いた実験系を Fig. 3.32 に示す。倒立型の暗視野顕微鏡(Nikon, ECLIPSE Ti)を用いることで金ナノ粒子の散乱光を観察した。1064 nm レーザーは偏光板と対物レンズ(60x; NA 0.95; Nikon; MRD00605)を通して、上側のガラス基板と溶液の界面に集光した。金ナノ粒子は溶液よりも密度が高いためサンプルの底に沈む。これを避けるために、上側のガラス基板と溶液の界面に集光した。1064 nm レーザーは 3.4 MW cm^{-2} の強度で照射した。サンプルの上からハロゲンランプを照射し、その散乱光を CCD カメラ(jAi CV-S320030, フレーム/秒)で検出する方法を用いて観察した。 $\lambda/2$ 偏光板は直線偏光の偏光方向に変えるために用いた。また、 $\lambda/4$ 偏光板は円偏光に変えるために用いた。ショートパスフィルター(Semrock, FF01-1010/SP-25)はレーザー光の後方散乱光を取り除くために用いた。散乱スペクトルは直径 100 μm のピンホールを通り、分光器(Andor, SR-303i-A)に取り付けられた CCD カメラ(Andor,

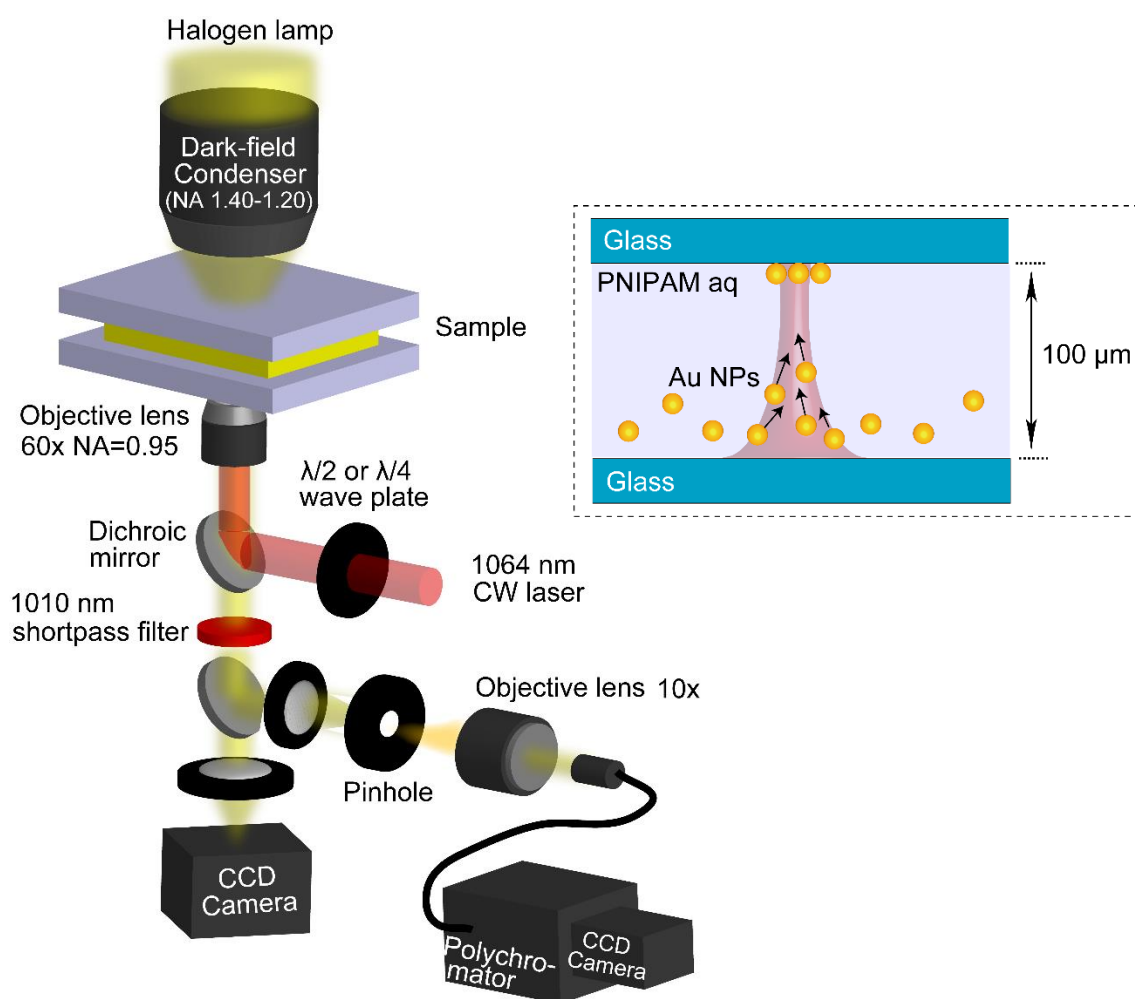


Figure 3.32 Schematic illustration of experimental setup and sample.

DU401A-BR-DD)を用いて測定した。実験の室温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ を保った。

まず、水中に分散された金ナノ粒子をガラス基板/溶液界面で捕捉したときの結果を Fig. 3.33a に示す。矢印方向の直線偏光を照射すると、最初にいくつかのナノ粒子が偏光方向に対して垂直方向に配列した(Fig. 3.33a-iii)。さらに捕捉された金ナノ粒子が増えると、最終的にダンベル型の集合体がレーザー集光点の外で形成された(Fig. 3.33a-vi)。円偏光のレーザーを照射した場合、Fig. 3.34 に示すように単一の集合体が形成され、捕捉されたナノ粒子の初期配列やその後の **swarming** は円状に観察された。1064 nm レーザーのスポット径は約 $1.5 \mu\text{m}$ であるのに対し、**swarming** の集合体はレーザースポットのサイズを超えて約 $10 \mu\text{m}$ までに成長していることがわかる(Fig. 3.33a-vi)。これらの結果は全て以前報告されたものと一致する²⁰⁷。円偏光レーザーによって得られた円形集合体において形態変化が明確に明らかになっていない。そこで、本研究では直線偏光を使うことによってどのように集合体や **swarming** が PNIPAM 液滴の中に閉じ込められるかを研究した。

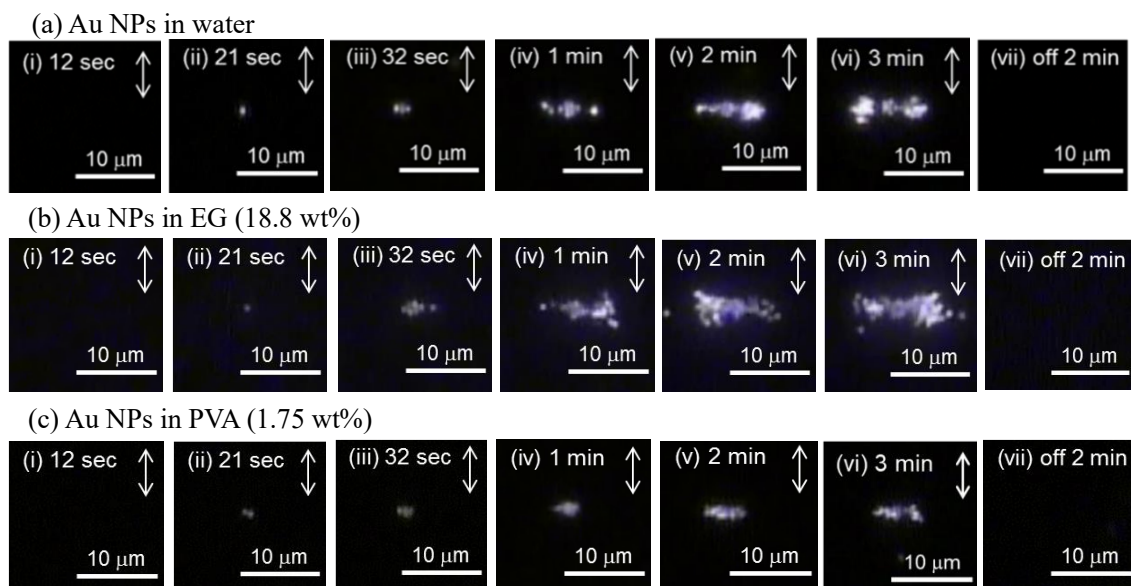


Figure 3.33 Light scattering images of Au NPs ($d=200$ nm) assembly formed by linearly polarized laser at the solution/glass interface (a) in water, (b) in EG (18.8 wt%) and (c) in PVA(1.75 wt%). Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} .

集合体や **swarming** は重要なダイナミックプロセスであるため、まずは金ナノ粒子分散液に EG と PVA を入れて粘度依存性を調べた。それらは水溶液の粘度を調整するための代表的な分子または高分子として知られる。EG と PVA の濃度はそれぞれ 18.8 wt% と 1.75 wt% で設定し、それらは文献から水の粘度の 1.42 倍であることが知られている^{214,215}。この粘度は以下で述べる PNIPAM(1 wt%)の粘度と同じである。Fig. 3.33 に示すように、3 種類の溶液で **swarming** の形成が確認され、金ナノ粒子が行ったり来たりする特徴的なふるまいが観察された。Fig. 3.33c に示される PVA 溶液において、最初の数個の金ナノ粒子が捕捉されたとき、初期配列として直線偏光に対して垂直に配列した。その後、多くの金ナノ粒子が **swarming** に入りはじめたが、水中の場合に比べ

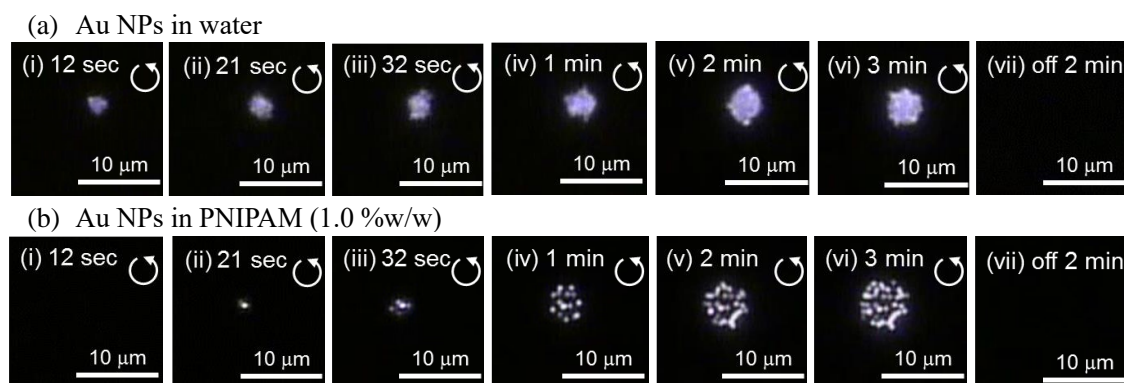


Figure 3.34 (a) Scattering images of Au NPs ($d=200$ nm) assembly formed by circularly polarized laser at the solution/glass interface (a) in water and (b) in PNIPAM (1.0% w/w). Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} .

てサイズが小さかった。高粘度により、散乱力によって金ナノ粒子が押し出される力が抑制され、**swarming** の拡大を妨げたと考える。また、高粘度が影響して、捕捉される粒子の数も同じ時間スケールにおいて少ないのではないかと考える。このふるまいは粘度効果から考えると標準的なものであるといえる。一方、EG 溶液の場合、Fig. 3.33b に示されるように、水中の場合に比べてサイズが大きく成長も早く、レーザーのスポット径よりも大きなサイズにまで形成した。EG の粘度は水よりも高いが、さらに大きなダンベル型の **swarming** を形成した。EG は分子、PVA は高分子であるので、それらはマイクロ領域内で金ナノ粒子と異なる相互作用を引き起こしたのかもしれない。さらに、実験で用いた混合液の屈折率は水の屈折率とは異なるため、金ナノ粒子にかかる光圧が変化したとも考えられる。

続いて、PNIPAM を加えたときの結果を Fig. 3.35 に示す。PNIPAM を加えたとき、PNIPAM の濃度によって金ナノ粒子の集まり方や **swarming** に違いがみられた。まず、PNIPAM(0.01 wt%) の溶液に直線偏光のレーザーを照射したときの結果を Fig. 3.35a に示す。最初は捕捉された金ナノ粒子が偏光方向に対して垂直方向に配列する様子が観察され(Fig. 3.35a-iv)、その後 **swarming** に発展した(Fig. 3.35a-vi)。レーザーの照射を止めて 2 分後には、捕捉された金ナノ粒子がすべて溶液に分散された(Fig. 3.35a-vii)。この挙動は Fig. 3.33a で示された水中の結果と非常に似ている。Fig. 3.35b に示されるように PNIPAM の濃度を 0.1 wt% に上げて同様の実験をしたところ、レーザー集光点で周期構造が形成され、照射時間とともに捕捉される粒子の数も増加した。しかし、**swarming** の形状はダンベル型ではなかった。画像の垂直方向の長さは長かったが、水平方向の長さは短かった。すなわち、集合体は x 軸に沿って縮み、y 軸に沿って伸びた。均一な水溶液中では **swarming** の形状はダンベル状になるので、x 軸に沿った **swarming** の拡張は抑制され、y 軸方向の伸長がアシストされた。PNIPAM の濃度をさらに上げて PNIPAM(1 wt%) 中で直線偏光のレーザーを照射すると、**swarming** の形状がダンベル型から円形へと変化した。この溶液の粘度は EG(18.8 wt%) や PVA(1.75 wt%) と同じである²¹⁶。初めは他の溶液に比べてわずかに金ナノ粒子の捕捉スピードが遅かったが、レーザー照射 44 秒後には金ナノ粒子の捕捉が確認され、照射時間とともに円形の集合体が観察された。すなわち、ダンベル型の集合体は観察されず、ナノ粒子の周期的配列やレーザーの偏光方向に垂直な方向に粒子が行き来する様子も観察されなかった。トラッピングによって凝集された金ナノ粒子はレーザー光を全方向に散乱し、集光点付近でナノ粒子がひきつけられたため、円形の集合体が形成したと考えられる。Fig. 3.35c-iv~vi に示されるように、レーザー照射 1 分から 3 分の間では捕捉された金ナノ粒子はある一定の距離を保ち、互いに接しているようには見えなかった。この 1 wt% の PNIPAM 溶液中で観察された興味深い挙動は、PNIPAM の特徴的な性質に起因する。金ナノ粒子の光トラッピングは 32℃ 以上の温度上昇を引き起こし、PNIPAM の相分離を引き起こすことも可能である。実際、これまでのセクションで 488 nm レーザ

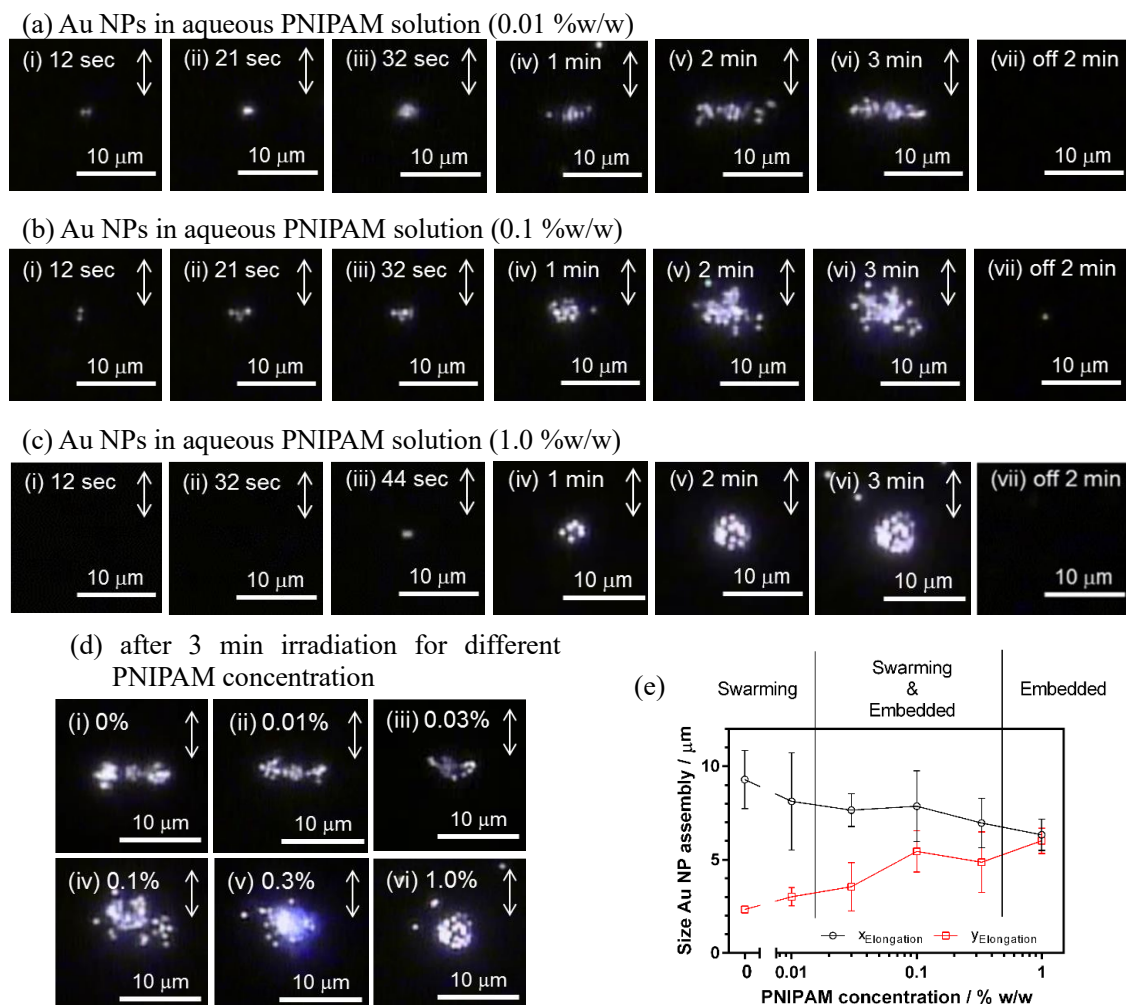


Figure 3.35 Light scattering images of Au NPs ($d=200$ nm) assembly formed by linearly polarized laser at the solution/glass interface in PNIPAM (a: 0.01 %w/w, b: 0.1 %w/w, c: 1.0 %w/w). (d) Light scattering images of Au NPs assembly formed by linearly polarized laser at the solution/glass interface in PNIPAM (i: 0 %w/w, ii: 0.01 %w/w, iii: 0.03 %w/w, iv: 0.1 %w/w, v: 0.33 %w/w, vi: 1.0 %w/w) for 3 min irradiation. (e) Size of Au NPs assembly as a function of PNIPAM concentration. Black circle: x-direction of size, red circle: y-direction of size. Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} .

一を基板に固定された金ナノ粒子に照射して局所加熱を実現した研究を報告している^{22,23,89}。PNIPAM 分子は局所加熱によって形成された液-液相分離で、加熱された金ナノ粒子周囲に集められ、PNIPAM が濃縮された液滴を形成した。したがって、これらの結果から、1064 nm レーザー照射によって金ナノ粒子が加熱された後に液滴が形成され、捕捉された金ナノ粒子が液滴内部に閉じ込められているのではないかと推測する。しかし、水は 1064 nm レーザー光を吸収し、局所加熱が起こりうる²¹³。この可能性を確認するために、直径 500 nm の PS 球を用いて同様に実験した。そのときの結果を

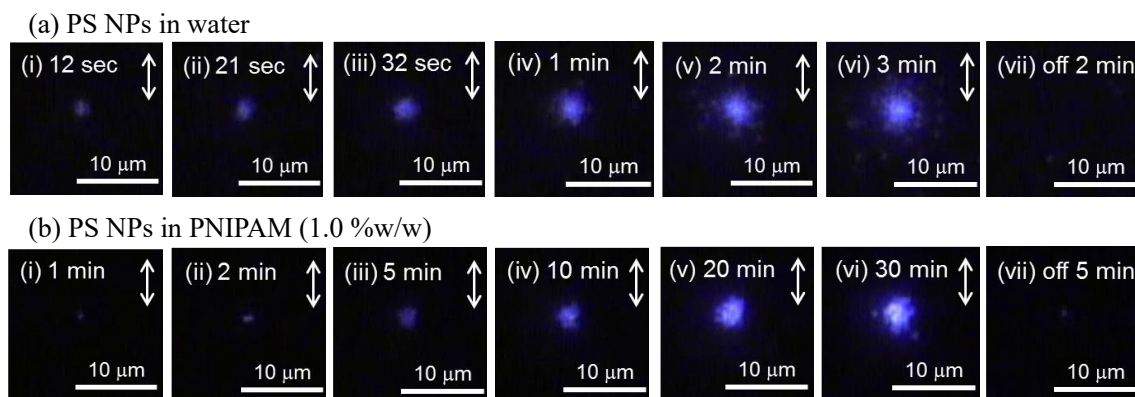


Figure 3.36 Light scattering images of PS NPs ($d=500$ nm) assembly formed by linearly polarized laser at the solution/glass interface (a) in water and (b) in PNIPAM (1.0 %w/w). Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} .

Fig. 3.36 に示す。PS 球はダイポール散乱を示さず、光熱変換も起こらない。Fig. 3.36a に示されるように、水中の PS 球を捕捉したとき、偏光方向に垂直な方向のダンベル型の swarming を示さず円形の集合体を形成した。Fig. 3.36b に示されるように、PNIPAM(1 wt%)中の PS 球を捕捉した場合は、捕捉スピードが減少し、PNIPAM の液滴と思われるものが観察できなかった。つまり、水の 1064 nm レーザーの吸収によって PNIPAM が相分離を起こす温度(32°C)まで到達していないことを意味する。以上から、水の 1064 nm のレーザー光の吸収による加熱の影響は少ないことがわかった。そこで、金ナノ粒子を捕捉しつつ、局所加熱によって PNIPAM(0.1~1 wt%)中で相分離を引き起こさせようと試みた。0.1 wt%以下の場合、目立った液滴のようなものは観察されなかったため、粘度や濃度が非常に低い液滴が形成されたか、もしくは単一の大きな液滴ではなく金ナノ粒子を一つ一つ覆うような複数の小さな液滴が形成されているのではないかと推察する。いくつかの金ナノ粒子は部分的に長距離に放出され、残りの金ナノ粒子は放出が妨げられているかのような様子が観察された。それらの放出方向は曲がっているように見え、ダンベル型の swarming が形成されなかった。この考えは Fig. 3.36b に示された swarming の形態に由来する。PNIPAM(1 wt%)よりも高濃度の場合には最初に金ナノ粒子が捕捉され、光熱変換によって局所加熱が起こるので、初期段階で単一の液滴が形成されるはずである。捕捉された金ナノ粒子がレーザー光を散乱するとすぐに局所温度が上昇し、熱対流が誘起される。PNIPAM は捕捉された金ナノ粒子周囲ですぐに集積し、液-液相分離が起こることによって単一の液滴が形成すると考えられる。液滴の形状は界面張力の影響で球状に形成され、捕捉された金ナノ粒子はその液滴の中に埋め込まれると推測する。この考えは Fig. 3.35c-v, vi の画像からうまく説明できる。PNIPAM の濃度別のレーザー照射 3 分後の結果をまとめたものを Fig. 3.35d に示す。PNIPAM の濃度が上昇するとともに金ナノ粒子の集合体の形状が変化していることがわかる。これらの画像の x 方向と y 方向の長さをプロットした結果が

Fig. 3.35e である。PNIPAM(0.01 wt%)の場合、直線で x 方向に伸びた **swarming** が観察された。PNIPAM の濃度を上げていくと、y 方向の長さが徐々に増加していき、x 方向の長さが徐々に減少した。この傾向は PNIPAM の濃度に対する x 方向の長さ y 方向の長さの比をプロットしてみると明らかである(Fig. 3.37)。濃度が上昇するにつれて、直線偏光の偏光方向と垂直な方向の金ナノ粒子の放出がなくなり、液滴の内部に保たれた。

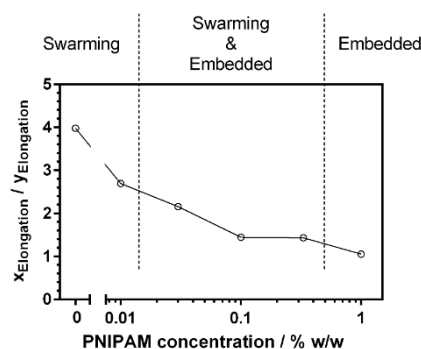


Figure 3.37 Ratio of size of Au NPs assembly between x-direction elongation and y-direction elongation as a function of PNIPAM concentration. This value is estimated by Figure 3.35e.

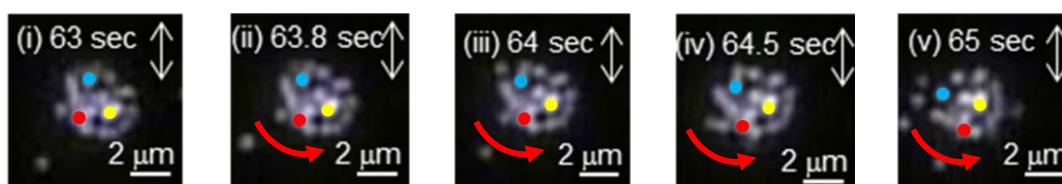


Figure 3.38 Light scattering images of Au NPs ($d=200$ nm) assembly rotated in PNIPAM (1.0 %w/w). Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} . Blue, red, yellow dots are same NPs, respectively.

PNIPAM(1 wt%)の場合、捕捉された金ナノ粒子の集合体が回転する様子が観察された。そのときの様子を Fig. 3.38 に示す。**swarming** の場合は個々の粒子が振動したり位置を入れ替えたりし、速度は異なるものの EG や PVA、水、0.01 wt%の PNIPAM 溶液中で観察されている。しかし、PNIPAM(1 wt%)の場合は完全に異なる挙動を示した。上述したとおり、PNIPAM(1 wt%)中の金ナノ粒子の集合体はダンベル型ではなく円形であり、捕捉後は個々の粒子の振動はみられなかった。Fig. 3.38 のそれぞれの画像の赤点、青点、黄点はそれぞれ同じ粒子をマークしたものである。その3点に注目しながら Fig. 3.38 を見ると、金ナノ粒子の集合体が反時計回りに回転している様子がわかる。それは個々の粒子が運動しているわけではなく、金ナノ粒子の集合体が保たれながら回転していた。この結果から、捕捉された金ナノ粒子は基板に付着しているのではなく、液滴内部に埋め込まれているのではないかと推測できる。この現象は、レーザー集光点に捕捉された金ナノ粒子の光熱変換によって PNIPAM の液滴が形成され、その中に捕捉された金ナノ粒子が閉じ込められるという推測を強くサポートできる現象であるといえるだろう。

金ナノ粒子の捕捉と集合を理解するためには温度上昇は非常に重要であり、PNIPAM 溶液の加熱挙動を解析することによって明らかになる。そこで、これまでに行ってきた方法に基づいて、数値シミュレーションによって捕捉された金ナノ粒子周囲の温度上昇を計算した。商業的な FEM モードソルバーである、COMSOL Multiphysics を用いた。Navier-Stokes 方程式、熱伝導方程式、質量保存方程式などを用いて実験で得られた現象をシミュレートした。詳細は 2.6 節に記載しているとおりである。これらのシミュレーションは定常状態で計算された。金ナノ粒子の温度は Mie 理論に基づいて、得られた金ナノ粒子の吸収断面積を用いて熱伝導方程式を解くことで計算できる。1064 nm における直径 200 nm の金ナノ粒子の吸収断面積は $1.64 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ である。計算で用いた金ナノ粒子の直径は 200 nm であり、周囲媒体とガラス基板の屈折率はそれぞれ 1.33 と 1.52 を用いた。PNIPAM(1 wt%) は非常に濃度が低いため水とみなして計算した。また、熱伝導率や粘度、熱容量、密度などの周囲媒体の温度依存の物性値は付録 1 に示したものをを用いた。計算モデルの温度分布は均一で、初期温度は実験に基づいて 298 K と仮定し、対流速度は 0 m s^{-1} で設定した。1064 nm レーザーの照射で水の吸収によって水温が約 2 K 上昇することが報告されている²¹³ので、レーザー照射前の溶液温度は 300 K に設定した。励起波長は 1064 nm で照射強度は実験に基づいて 3.4 MW cm^{-2} と設定

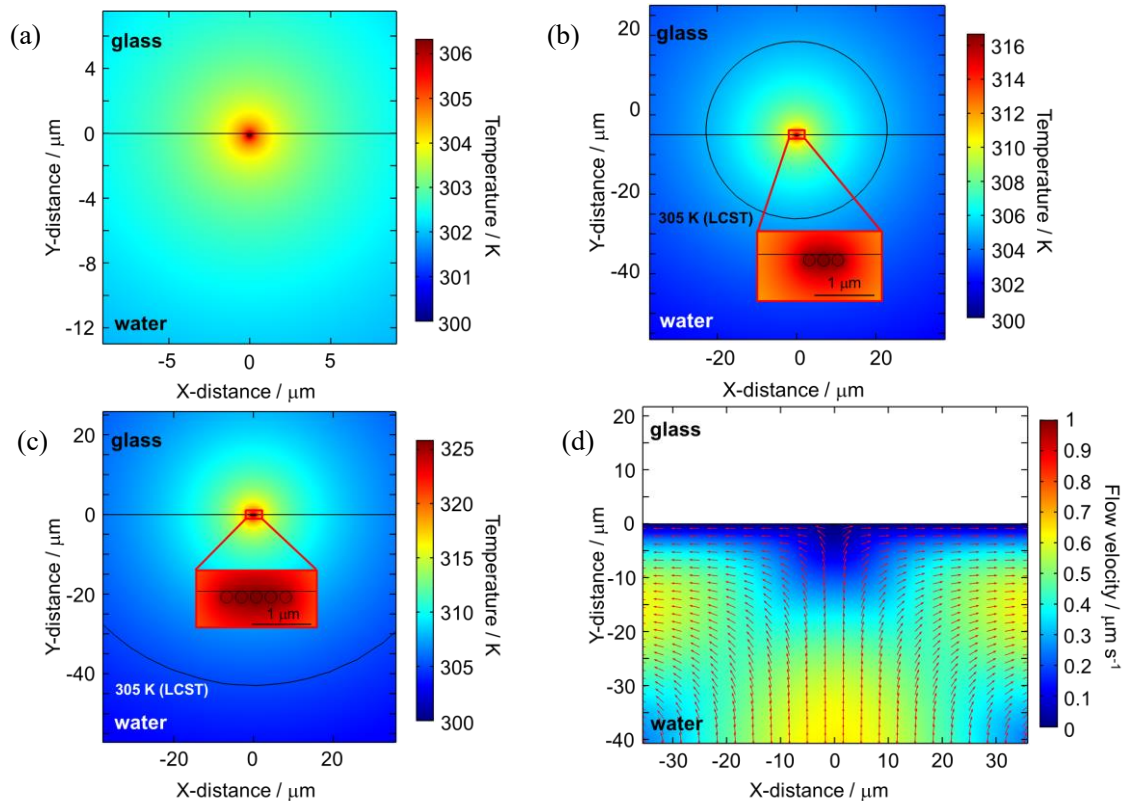


Figure 3.39 Simulated 2D temperature distribution for (a) a single Au NP (d=200 nm), (b) 3 Au NPs (d=200 nm) and (c) 5 Au NPs (d=200 nm). The black line in (b) and (c) means 305 K. (d) Simulated 2D convective velocity for 5 Au NPs (d=200 nm) in water on the glass substrate.

した。レーザーパワー密度 I は以下の式で与えられた。

$$I = \frac{2 \times P}{\pi \times w^2} \quad (3-5-1)$$

P はレーザー強度、すなわち 30 mW であり、 w はレーザースポット径の半径、すなわち 0.75 μm である。これらの数値は実験結果から得られた。レーザーは全ての金ナノ粒子に均一に照射された。金ナノ粒子、周囲媒体、ガラス基板の熱伝導率はそれぞれ 318、0.60、1.0 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ を用いた。粒子の中心から中心までの距離は 250 nm で、一つ一つの粒子として計算された。Fig. 3.39a は単一で捕捉された金ナノ粒子の温度分布を示す。直径 200 nm の金ナノ粒子に 1064 nm レーザーを 3.4 MW cm^{-2} で照射したときの粒子温度は 306 K だった。すなわち、PNIPAM の LCST である 305 K を超えていることになり、液-液相分離が誘起されることになる。Fig. 3.39b と c はそれぞれ金ナノ粒子が三つ、五つ捕捉されたときの温度分布を示す。1064 nm レーザーを 3.4 MW cm^{-2} で照射したときの粒子温度はそれぞれ 316 K、325 K だった。また、305 K を超える領域は、それぞれ直径 40 μm と 100 μm だった。これらの領域内で PNIPAM は相転移を起こし、その範囲はレーザー集光範囲(約 1.5 μm)よりもかなり広範囲であった。これらの結果は金ナノ粒子の取り込みが温度上昇を加速させている Fig. 3.35c-iii~vi の画像と一致する。金ナノ粒子を捕捉することと温度上昇は互いに協奏し、非線形に単一液滴の形成を加速させた。

Fig. 3.39d は金ナノ粒子が 5 個捕捉されたときの 2 次元の熱対流を示す。赤い矢印は熱対流を示し、その大きさは熱対流の速さに関係なく規格化されている。熱対流はバルク溶液から基板に向かい、捕捉された金ナノ粒子から離れる方向へと流れた。バルク溶液中と基板付近の対流速度はそれぞれ 0.6, 0.1 $\mu\text{m s}^{-1}$ だった。すなわち、バルク溶液から金ナノ粒子が捕捉された集光点付近にかけて対流速度は遅くなる。集光点に運ばれた PNIPAM 分子の量はその場所から離れた PNIPAM 分子の量よりも非常に多い。したがって、PNIPAM 分子は捕捉された金ナノ粒子周囲に優先的に集積され、液-液相分離と液滴形成を加速させる。この結果は実験で観察された結果と一致する。

単一液滴の挙動はレーザーを切るまでの **swarming** と集積において、金ナノ粒子の分散過程を観察することによって支持される。Fig. 3.40 で示されるような分散の初期段階にダンベル型または円状形態は維持されるが、**swarming** や集合体の中でひきつける力は金ナノ粒子に与えられなくなり、急速に分散が始まる。形状を失うと他の集合体に比べて液滴の初期の分散速度が速い。分散過程の分析結果とそのまとめは Fig. 3.40f に示され、金ナノ粒子の数に比例する Fig. 3.40a~e の画像の散乱強度をもとに作成された。Fig. 3.40f の上側のグラフは、異なる化学添加物が含まれた溶液中の金ナノ粒子の消失挙動を、下側のグラフは PNIPAM の異なる濃度の溶液中の金ナノ粒子の消失挙

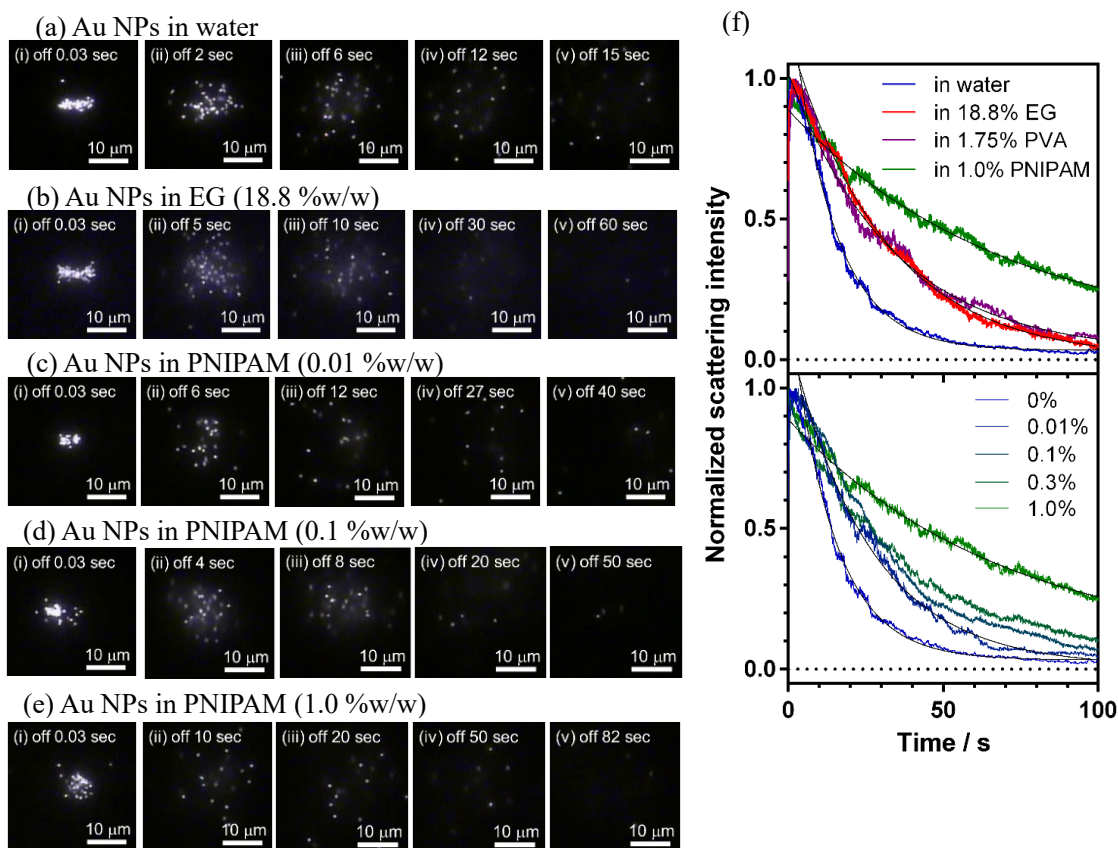


Figure 3.40 Light scattering images of Au NPs ($d=200$ nm) swarms or assembly disappearing after blocking LP laser irradiation (a) in water, (b) in EG solution of 18.8 %w/w, and in PNIPAM solution of (c) 0.01 %w/w, (d) 0.1 %w/w, and (e) 1.0 %w/w. (f) The disappearance dynamics estimated from light scattering intensity of Au NPs as a function of time. Upper and lower graphs represent viscosity and PNIPAM dependences, respectively.

動を示す。化学添加物を含む溶液の分散は水中に比べて遅く、粘度は同じであるにも関わらず、PNIPAM(1.0 %w/w)は EG や PVA よりも遅かった。PNIPAM(0.01-0.3 %w/w)の溶液の分散は水中に比べて遅かったが、PNIPAM(1.0 %w/w)よりも速かった。これらの結果は PNIPAM 液滴の形成と一致する。以上を要約すると、捕捉され凝集された金ナノ粒子は **swarming** または集合体を形成し、レーザーを切ったときに分散される。水、EG、PVA、PNIPAM 希釈溶液中の分散は PNIPAM(1.0 %w/w)とは異なる挙動を示し、それは単一液滴形成に起因すべきである。

続いて、単一金ナノ粒子とその周囲の環境を理解するために、散乱スペクトルを測定することによって液滴形成を確認した。金ナノ粒子の散乱スペクトルは周囲の屈折率に依存し、金ナノ粒子を覆う層の厚さにも依存する。Fig. 3.32 に示されるスペクトル測定系を用いて、観察範囲に金ナノ粒子がない水中と PNIPAM(1.0 %w/w)の後方散乱スペクトルを測定した。その後レーザートラッピングの同じ条件下で捕捉された金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定した。二つ目の金ナノ粒子が捕捉される確率を減少させる

ために、金ナノ粒子分散液の濃度を $7.0 \times 10^6 \text{ particles } \mu\text{L}^{-1}$ にした。二つ目の金ナノ粒子がトラップサイトに捕捉される前に散乱スペクトルを測定することで、単一金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定した。金ナノ粒子が捕捉されたときの散乱スペクトルから金ナノ粒子が捕捉されていないときの散乱スペクトルを引くことによって単一金ナノ粒子の散乱スペクトルが得られ、それを Fig. 3.41a に示す。散乱スペクトルは二つとも幅広いが、ピーク位置は確認できた。水中の場合、ピーク位置は 580 nm であり、PNIPAM 溶液中のピーク位置は 640 nm で長波長シフトしていた。

この差は金ナノ粒子周囲の屈折率の違いに起因する。この事実は二つの異なるマイクロ領域の環境下の直径 200 nm の単一金ナノ粒子の散乱スペクトルをシミュレートすることによって明らかになった。表面プラズモン共鳴による直径 200 nm の単一金ナノ粒子の散乱スペクトルは Mie 理論に基づいたオンラインプラットフォームの”Extinction, Scattering and Absorption efficiencies of single and multilayer nanoparticles”を使って計算された。計算によって得られた散乱スペクトルを Fig. 3.41b に示す。二つの環境は水の場合、屈折率を 1.33 に、PNIPAM の場合は屈折率を 1.52(アモルファス固体)に設定して計算された。温度が LCST 以上であるとき、消光スペクトルにおいて PNIPAM シェルが付着した金ナノ粒子は長波長シフトを示し、グロビュールの PNIPAM の屈折率は 1.52 であると Han らによって報告されている¹²⁷。

Fig. 3.41 に示す、測定されたスペクトルとシミュレーションによって得られたスペ

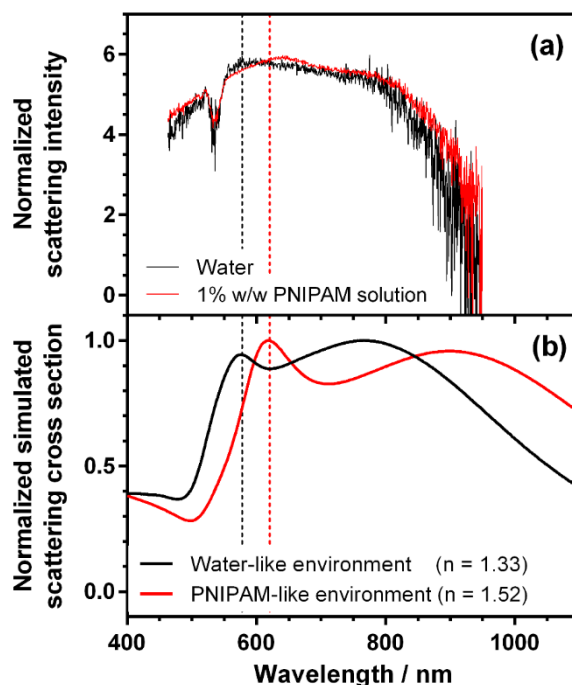


Figure 3.41 (a) Experimental scattering spectra of a trapped single Au NP. Black and red spectra are obtained in water and PNIPAM solution(1.0 %w/w), respectively. Laser power density is 3.4 MW cm^{-2} . (b) Simulated scattering spectra of a single Au NP($d=200 \text{ nm}$). Black and red spectra are obtained in the environment of refractive index of 1.33(water) and 1.52(PNIPAM).

クトルを比較すると、水中の金ナノ粒子の散乱スペクトルの実験とシミュレーションはどちらも同じであるが、PNIPAM(1.0 %w/w)中の散乱スペクトルは実験データの方が長波長シフトした。金ナノ粒子周囲の PNIPAM の濃度は PNIPAM(1.0 %w/w)よりも高い濃度であることによって、長波長シフトしたと考えられる。すなわち、液滴内部に金ナノ粒子が取り込まれているという想定と一致した結果といえる。液滴は液-液相分離を通じて液滴内部が高濃度になると考える。伊藤らは単一金ナノ粒子の散乱スペクトルは、300 nm 近くの厚さまで影響を受けると報告している²¹⁷。つまり、スペクトルの結果は、金ナノ粒子が PNIPAM によって覆われている、または PNIPAM の薄膜でコーティングされていることを意味するのではない。少なくとも 300 nm 近くの厚さの高濃度な PNIPAM 領域に取り込まれていることを意味する。したがって、散乱スペクトル測定は、金ナノ粒子が埋め込まれた PNIPAM 液滴の形成を強く支持する。

以上をまとめると、直線偏光レーザー照射によるガラス基板と溶液の界面における異なる PNIPAM 溶液中において、金ナノ粒子の光捕捉誘起の集合体と **swarming** について研究した。最初に、いくつかの金ナノ粒子はレーザーの偏光方向に対して垂直方向に配列し、多くのナノ粒子が捕捉されると蜂が飛び回るような形態を示す単一集合体が集光点の外まで拡張した。今回の研究では光トラッピング、表面プラズモン共鳴、加熱、熱対流、液-液相分離、液滴形成の観点から金ナノ粒子の **swarming** と集合体の現象を明らかにした。まず、ガラス基板と溶液の界面で **swarming** における金ナノ粒子の光熱変換の寄与の重要性について確認した。集光点で金ナノ粒子から散乱されるレーザー光は周囲からひきつける力を持つが、照射強度の強いレーザーは金ナノ粒子とその周囲の溶液を加熱する。**swarming** 形態を保っているときに金ナノ粒子は活発な熱揺らぎを示す。今までに熱が与えられるという実験的証拠はなかったが、温度は少なくとも 32°C を超えており、液-液相分離によって PNIPAM(1.0 %w/w)では単一液滴の形成に寄与した。温度シミュレーションがこの発見を裏付ける証拠である。界面に沿った熱対流は集光点から外側へ流れ、八木-宇田アンテナのように配列した金ナノ粒子から光散乱によって押される方向と同じだった。**swarming** 内の金ナノ粒子は光圧や熱対流、加熱下でのブラウン運動によって影響された動的振動状態を保ち続けた。

次に、金ナノ粒子凝集体と PNIPAM 液滴形成の協奏は、ガラス基板と溶液の界面におけるレーザー捕捉によって誘起された。水中では金ナノ粒子は滑らかに動き、直線偏光のレーザーの双極子散乱が成長形状を決定した。この状態は EG や PVA、低濃度の PNIPAM 水溶液の場合も変わらなかった。しかし、高濃度の PNIPAM の場合、いくつかの金ナノ粒子は集まったりゆっくりと動いたりし、局所加熱を誘起した。つまり、熱対流が増強されて多くの PNIPAM 分子が集積され、最終的に液-液相分離が誘起された。周期的な配列になる前に、金ナノ粒子の動きは抑制され、液-液相分離によって液滴内部へと取り込まれた。最終的に取り込まれた金ナノ粒子は、レーザー光を様々な方向に散乱し、円状になった。液滴内部に存在する金ナノ粒子は、金ナノ粒子の集合体に対

応して熱が生じる。金ナノ粒子の配列は散乱光の方向で決定され、外側の液-液相分離まで拡散される。金ナノ粒子の分布はさらなる液-液相分離に伴って新たな散乱が与えられた。これらの過程は時空間で互いに結びつき、本研究において共同的な性質が明らかとなった。

最後に、金ナノ粒子の集合体と **swarming** は物理的条件を変えることによって変更できる。界面での **swarming** は新しい現象であり、その形態は金ナノ粒子の初期の周期配列による直線偏光レーザーの双極子散乱によって決定される。光学条件は重要で、レーザーパワーや分極、対物レンズの NA などの様々なパラメータによって **swarming** はどのように影響されるのかを調べた。金ナノ粒子のサイズや形状は重要であり、他の金属は異なる **swarming** 挙動を示すだろう。この研究では、化学添加物を加えることと濃度を変えることで金ナノ粒子の集合体や **swarming** 形態を変えることに成功した。近年では光を制御したコロイド粒子の **swarming** と集合体が注目を集めている²¹⁸。

3.8 まとめ

金ナノ粒子にレーザーを照射することで点熱源を実現し、局所加熱を可能にした。熱応答性高分子である PNIPAM や PDEA の相分離は、バルクでは多く研究されている。しかし、本研究では局所加熱による PNIPAM や PDEA の相分離挙動を観察した。形成された液滴サイズは照射時間、照射強度に依存した。PNIPAM は単一の液滴を形成したが、PDEA は複数の液滴を形成した。コアセルベーションを起こすかどうかの違いが原因であると推察した。一方、ラマンスペクトルを測定することで分子の状態や液滴内部の濃度分布、液滴形状を見積もることに成功した。さらに、数値計算によって温度分布と熱対流の分布を算出し、液滴形成のメカニズムを解明した。

熱応答性高分子の局所的相分離挙動を分析することによって基礎情報が得られたため、さらなる応用に向けて液滴の三次元マニピュレーションとナノスケールにおける熱重合を検討した。液滴のマニピュレーションはレーザーの照射強度を調節することで xy 方向へ自在にマニピュレーションできた。一方、ナノスケールにおける熱重合では、金ナノ粒子周囲で物質の付着を確認した。しかし、付着した物質が重合されたものかどうか判断が難しかった。

光トラッピングを用いた金ナノ粒子配列は PNIPAM を用いることで **swarming** 中において温度が上昇していることがわかった。それにより、PNIPAM 中では **swarming** を起こさず、液滴内部に金ナノ粒子が取り込まれる様子が観察された。

第4章 まとめと今後の課題

第1章では、光熱変換の重要性を確認し、非接触な捕捉という観点から光熱マニピュレーションと光トラッピングの歴史について理解した。これによって、どのような流れで研究が発展し、今後どのような研究をしなければならないか明確となった。それをもとに本研究の目的を設定した。

第2章では、プラズモン、Mie 理論、ラマン分光法、熱伝導方程式、Navier-Stokes 方程式の原理と理論計算について解説した。光熱変換の根幹となる温度計算のモデリングとシミュレーションが可能となった。

第3章では、実際に実験した結果とシミュレーションを用いた議論を展開した。金ナノ粒子にレーザーを照射することで点熱源を実現し、局所加熱を可能にした。本学位論文では、熱応答性高分子である PNIPAM や PDEA の局所加熱による相分離を観察した。PNIPAM と PDEA の相分離挙動の類似点と相違点についてまとめた。また、ラマンスペクトルを測定することで分子の状態や液滴内部の濃度分布、液滴形状を見積もることに成功した。さらに、数値計算によって温度分布と熱対流の分布を算出し、液滴形成のメカニズムを解明した。光熱マニピュレーションの応用に向けて、液滴のマニピュレーションとナノスケールにおける熱重合を検討した。液滴のマニピュレーションはレーザーの照射強度を調節することで xy 方向へ自在にマニピュレーションできた。ドラッグデリバリーのような医療現場での応用に向けて z 方向の自在なマニピュレーションが課題となる。そのため、レーザー照射強度を上げる、または金ナノ粒子のサイズを大きくするなど、光トラッピングの技術を組み合わせる方法を検討しなければならない。一方、ナノスケールにおける熱重合では、金ナノ粒子周囲で物質の付着を確認した。しかし、付着した物質が重合されたものかどうか判断が難しかった。数値シミュレーションによって見積もった粒子温度が実験のときの温度と一致しているのか見積もることが必要で、レーザー強度の微調整を検討する必要がある。

光トラッピングを用いた金ナノ粒子配列は PNIPAM を用いることで **swarming** 中において温度が上昇していることがわかった。**swarming** のメカニズムについてさらなる検討を続けるために、レーザーの散乱光と粒子配列の関係を明らかにする必要がある。今後、ハロゲンランプを用いない暗視野顕微鏡下でレーザー光の散乱光を検出し、金ナノ粒子の配列を観察する必要がある。

参考文献

- (1) Awad, F. S.; Kiriarachchi, H. D.; Abouzeid, K. M.; Özgür, Ü.; El-Shall, M. S. Plasmonic Graphene Polyurethane Nanocomposites for Efficient Solar Water Desalination. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (3), 976–985. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00109>.
- (2) Neumann, O.; Urban, A. S.; Day, J.; Lal, S.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, *7*(1), 42–49. <https://doi.org/10.1021/nn304948h>.
- (3) Neumann, O.; Feronti, C.; Neumann, A. D.; Dong, A.; Schell, K.; Lu, B.; Kim, E.; Quinn, M.; Thompson, S.; Grady, N.; et al. Compact Solar Autoclave Based on Steam Generation Using Broadband Light-Harvesting Nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*(29), 11677–11681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1310131110>.
- (4) Dongare, P. D.; Alabastri, A.; Pedersen, S.; Zodrow, K. R.; Hogan, N. J.; Neumann, O.; Wud, J.; Wang, T.; Deshmukh, A.; Elimelech, M.; et al. Nanophotonics-Enabled Solar Membrane Distillation for off-Grid Water Purification. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*(27), 6936–6941. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701835114>.
- (5) Jang, Y. J.; Chung, K.; Lee, J. S.; Choi, C. H.; Lim, J. W.; Kim, D. H. Plasmonic Hot Carriers Imaging: Promise and Outlook. *ACS Photonics* **2018**, *5*(12), 4711–4723. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01021>.
- (6) Manjavacas, A.; Liu, J. G.; Kulkarni, V.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, *8*(8), 7630–7638. <https://doi.org/10.1021/nn502445f>.
- (7) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*(1), 25–34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>.
- (8) Ueno, K.; Oshikiri, T.; Sun, Q.; Shi, X.; Misawa, H. Solid-State Plasmonic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2018**, *118*(6), 2955–2993. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00235>.
- (9) Ma, J.; Li, P.; Wang, W.; Wang, S.; Pan, X.; Zhang, F.; Li, S.; Liu, S.; Wang, H.; Gao, G.; et al. Biodegradable Poly(Amino Acid)-Gold-Magnetic Complex with Efficient Endocytosis for Multimodal Imaging-Guided Chemo-Photothermal Therapy. *ACS Nano* **2018**, *12*(9), 9022–9032.

- <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02750>.
- (10) Li, Z.; Hu, Y.; Miao, Z.; Xu, H.; Li, C.; Zhao, Y.; Li, Z.; Chang, M.; Ma, Z.; Sun, Y.; et al. Dual-Stimuli Responsive Bismuth Nanoraspberries for Multimodal Imaging and Combined Cancer Therapy. *Nano Lett.* **2018**, *18* (11), 6778–6788. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02639>.
 - (11) Cheng, Y.; Yang, F.; Xiang, G.; Zhang, K.; Cao, Y.; Wang, D.; Dong, H.; Zhang, X. Ultrathin Tellurium Oxide/Ammonium Tungsten Bronze Nanoribbon for Multimodality Imaging and Second Near-Infrared Region Photothermal Therapy. *Nano Lett.* **2019**, *19* (2), 1179–1189. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04618>.
 - (12) Zhou, J.; Jiang, Y.; Hou, S.; Upputuri, P. K.; Wu, D.; Li, J.; Wang, P.; Zhen, X.; Pramanik, M.; Pu, K.; et al. Compact Plasmonic Blackbody for Cancer Theranosis in the Near-Infrared II Window. *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2643–2651. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08725>.
 - (13) Sun, H.; Su, J.; Meng, Q.; Yin, Q.; Chen, L.; Gu, W.; Zhang, Z.; Yu, H.; Zhang, P.; Wang, S.; et al. Cancer Cell Membrane-Coated Gold Nanocages with Hyperthermia-Triggered Drug Release and Homotypic Target Inhibit Growth and Metastasis of Breast Cancer. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (3). <https://doi.org/10.1002/adfm.201604300>.
 - (14) Yavuz, M. S.; Cheng, Y.; Chen, J.; Cobley, C. M.; Zhang, Q.; Rycenga, M.; Xie, J.; Kim, C.; Song, K. H.; Schwartz, A. G.; et al. Gold Nanocages Covered by Smart Polymers for Controlled Release with Near-Infrared Light. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (12), 935–939. <https://doi.org/10.1038/nmat2564>.
 - (15) Jones, S.; Andr  n, D.; Karpinski, P.; Käll, M. Photothermal Heating of Plasmonic Nanoantennas: Influence on Trapped Particle Dynamics and Colloid Distribution. *ACS Photonics* **2018**, *5* (7), 2878–2887. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00231>.
 - (16) Askounis, A.; Kita, Y.; Kohno, M.; Takata, Y.; Koutsos, V.; Sefiane, K. Influence of Local Heating on Marangoni Flows and Evaporation Kinetics of Pure Water Drops. *Langmuir* **2017**, *33* (23), 5666–5674. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00957>.
 - (17) Baffou, G.; Polleux, J.; Rigneault, H.; Monneret, S. Super-Heating and Micro-Bubble Generation around Plasmonic Nanoparticles under Cw Illumination. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4890–4898. <https://doi.org/10.1021/jp411519k>.
 - (18) Gargiulo, J.; Brick, T.; Violi, I. L.; Herrera, F. C.; Shibamura, T.; Albella, P.;

- Requejo, F. G.; Cortés, E.; Maier, S. A.; Stefani, F. D. Understanding and Reducing Photothermal Forces for the Fabrication of Au Nanoparticle Dimers by Optical Printing. *Nano Lett.* **2017**, *17*(9), 5747–5755. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02713>.
- (19) Khosravi Khorashad, L.; Besteiro, L. V.; Wang, Z.; Valentine, J.; Govorov, A. O. Localization of Excess Temperature Using Plasmonic Hot Spots in Metal Nanostructures: Combining Nano-Optical Antennas with the Fano Effect. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(24), 13215–13226. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03644>.
- (20) Enders, M.; Mukai, S.; Uwada, T.; Hashimoto, S. Plasmonic Nanofabrication through Optical Heating. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(12), 6723–6732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11762>.
- (21) Namura, K.; Nakajima, K.; Suzuki, M. Quasi-Stokeslet Induced by Thermoplasmonic Marangoni Effect around a Water Vapor Microbubble. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep45776>.
- (22) Aibara, I.; Chikazawa, J. I.; Uwada, T.; Hashimoto, S. Localized Phase Separation of Thermoresponsive Polymers Induced by Plasmonic Heating. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*(40), 22496–22507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07187>.
- (23) Aibara, I.; Mukai, S.; Hashimoto, S. Plasmonic-Heating-Induced Nanoscale Phase Separation of Free Poly(N-Isopropylacrylamide) Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(31), 17745–17752. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04265>.
- (24) Fujii, S.; Kanaizuka, K.; Toyabe, S.; Kobayashi, K.; Muneyuki, E.; Haga, M. A. Fabrication and Placement of a Ring Structure of Nanoparticles by a Laser-Induced Micronanobubble on a Gold Surface. *Langmuir* **2011**, *27*(14), 8605–8610. <https://doi.org/10.1021/la201616s>.
- (25) Braun, D.; Libchaber, A. Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*(18), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.188103>.
- (26) Braun, M.; Bregulla, A. P.; Günther, K.; Mertig, M.; Cichos, F. Single Molecules Trapped by Dynamic Inhomogeneous Temperature Fields. *Nano Lett.* **2015**, *15*(8), 5499–5505. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01999>.
- (27) Chan, J.; Popov, J. J.; Kolisnek-Kehl, S.; Leaist, D. G. Soret Coefficients for Aqueous Polyethylene Glycol Solutions and Some Tests of the Segmental Model of Polymer Thermal Diffusion. *J. Solution Chem.* **2003**, *32*(3), 197–

214. <https://doi.org/10.1023/A:1022925216642>.
- (28) Hill, E. H.; Li, J.; Lin, L.; Liu, Y.; Zheng, Y. Opto-Thermophoretic Attraction, Trapping, and Dynamic Manipulation of Lipid Vesicles. *Langmuir* **2018**, *34* (44), 13252–13262. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01979>.
- (29) Lin, L.; Hill, E. H.; Peng, X.; Zheng, Y. Optothermal Manipulations of Colloidal Particles and Living Cells. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (6), 1465–1474. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00102>.
- (30) Maeda, Y. T.; Tlusty, T.; Libchaber, A. Effects of Long DNA Folding and Small RNA Stem-Loop in Thermophoresis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (44), 17972–17977. <https://doi.org/10.1073/pnas.1215764109>.
- (31) Peterman, E. J. G.; Gittes, F.; Schmidt, C. F. Laser-Induced Heating in Optical Traps. *Biophys. J.* **2003**, *84* (2 D), 1308–1316. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74946-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74946-7).
- (32) Maeda, Y. T.; Buguin, A.; Libchaber, A. Thermal Separation: Interplay between the Soret Effect and Entropic Force Gradient. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (3), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.038301>.
- (33) Duhr, S.; Braun, D. Thermophoretic Depletion Follows Boltzmann Distribution. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (16), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.168301>.
- (34) Tsuji, T.; Sasai, Y.; Kawano, S. Thermophoretic Manipulation of Micro- and Nanoparticle Flow through a Sudden Contraction in a Microchannel with Near-Infrared Laser Irradiation. *Phys. Rev. Appl.* **2018**, *10* (4), 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.044005>.
- (35) Lin, L.; Wang, M.; Peng, X.; Lissek, E. N.; Mao, Z.; Scarabelli, L.; Adkins, E.; Coskun, S.; Unalan, H. E.; Korgel, B. A.; et al. Opto-Thermoelectric Nanotweezers. *Nat. Photonics* **2018**, *12* (4), 195–201. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0134-3>.
- (36) Peng, X.; Lin, L.; Hill, E. H.; Kunal, P.; Humphrey, S. M.; Zheng, Y. Optothermophoretic Manipulation of Colloidal Particles in Nonionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (42), 24226–24234. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03828>.
- (37) Lin, L.; Peng, X.; Wang, M.; Scarabelli, L.; Mao, Z.; Liz-Marzán, L. M.; Becker, M. F.; Zheng, Y. Light-Directed Reversible Assembly of Plasmonic Nanoparticles Using Plasmon-Enhanced Thermophoresis. *ACS Nano* **2016**, *10* (10), 9659–9668. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05486>.
- (38) Lin, L.; Peng, X.; Wei, X.; Mao, Z.; Xie, C.; Zheng, Y. Thermophoretic

- Tweezers for Low-Power and Versatile Manipulation of Biological Cells. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 3147–3154. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00207>.
- (39) Lin, L.; Peng, X.; Mao, Z.; Wei, X.; Xie, C.; Zheng, Y. Interfacial-Entropy-Driven Thermophoretic Tweezers. *Lab Chip* **2017**, *17* (18), 3061–3070. <https://doi.org/10.1039/c7lc00432j>.
- (40) Lin, L.; Zhang, J.; Peng, X.; Wu, Z.; Coughlan, A. C. H.; Mao, Z.; Bevan, M. A.; Zheng, Y. Opto-Thermophoretic Assembly of Colloidal Matter. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (9), 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700458>.
- (41) Kang, Z.; Chen, J.; Wu, S. Y.; Chen, K.; Kong, S. K.; Yong, K. T.; Ho, H. P. Trapping and Assembling of Particles and Live Cells on Large-Scale Random Gold Nano-Island Substrates. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep09978>.
- (42) Li, J.; Hill, E. H.; Lin, L.; Zheng, Y. Optical Nanoprinting of Colloidal Particles and Functional Structures. *ACS Nano* **2019**, *13* (4), 3783–3795. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01034>.
- (43) Chen, J.; Cong, H.; Loo, F. C.; Kang, Z.; Tang, M.; Zhang, H.; Wu, S. Y.; Kong, S. K.; Ho, H. P. Thermal Gradient Induced Tweezers for the Manipulation of Particles and Cells. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (March), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep35814>.
- (44) Braun, M.; Cichos, F. Optically Controlled Thermophoretic Trapping of Single Nano-Objects. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11200–11208. <https://doi.org/10.1021/nn404980k>.
- (45) Ashkin, A.; Dziedzic, J. M.; Bjorkholm, J. E.; Chu, S. Observation of a Single-Beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles. *Opt. Lett.* **1986**, *11* (5), 288–290. <https://doi.org/10.1364/ol.11.000288>.
- (46) Ashkin, A. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24* (4), 156–159. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.156>.
- (47) Sasaki, K.; Koshioka, M.; Misawa, H.; Kitamura, N.; Masuhara, H. Optical Trapping of a Metal Particle and a Water Droplet by a Scanning Laser Beam. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60* (7), 807–809. <https://doi.org/10.1063/1.107427>.
- (48) Uwada, T.; Sugiyama, T.; Miura, A.; Masuhara, H. Wide-Field Light Scattering Imaging of Laser Trapping Dynamics of Single Gold Nanoparticles in Solution. *Opt. Trapp. Opt. Micromanipulation VII* **2010**, 7762 (June 2016), 77620N. <https://doi.org/10.1117/12.860433>.

- (49) Melzer, J. E.; McLeod, E. Fundamental Limits of Optical Tweezer Nanoparticle Manipulation Speeds. *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2440–2447. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07914>.
- (50) Rørvig-Lund, A.; Bahadori, A.; Semsey, S.; Bendix, P. M.; Oddershede, L. B. Vesicle Fusion Triggered by Optically Heated Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 4183–4188. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01366>.
- (51) Bolognesi, G.; Friddin, M. S.; Salehi-Reyhani, A.; Barlow, N. E.; Brooks, N. J.; Ces, O.; Elani, Y. Sculpting and Fusing Biomimetic Vesicle Networks Using Optical Tweezers. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04282-w>.
- (52) Tsuboi, Y.; Shoji, T.; Kitamura, N. Optical Trapping of Amino Acids in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (12), 5589–5593. <https://doi.org/10.1021/jp9072334>.
- (53) Rodgers, T.; Shoji, S.; Sekkat, Z.; Kawata, S. Selective Aggregation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using the Large Optical Field Gradient of a Focused Laser Beam. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.127402>.
- (54) Uwada, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. Wide-Field Rayleigh Scattering Imaging and Spectroscopy of Gold Nanoparticles in Heavy Water under Laser Trapping. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *221* (2–3), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.015>.
- (55) Kudo, T.; Ishihara, H.; Masuhara, H. Resonance Optical Trapping of Individual Dye-Doped Polystyrene Particles with Blue- and Red-Detuned Lasers. *Opt. Express* **2017**, *25* (5), 4655. <https://doi.org/10.1364/oe.25.004655>.
- (56) Gould, O. E. C.; Box, S. J.; Boott, C. E.; Ward, A. D.; Winnik, M. A.; Miles, M. J.; Manners, I. Manipulation and Deposition of Complex, Functional Block Copolymer Nanostructures Using Optical Tweezers. *ACS Nano* **2019**, *13* (4), 3858–3866. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00342>.
- (57) Fazal, F. M.; Block, S. M. Optical Tweezers Study Life under Tension. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 318–321. <https://doi.org/10.1038/jid.2014.371>.
- (58) Lv, C.; Varanakkottu, S. N.; Baier, T.; Hardt, S. Controlling the Trajectories of Nano/Micro Particles Using Light-Actuated Marangoni Flow. *Nano Lett.* **2018**, *18* (11), 6924–6930. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02814>.
- (59) Sugiyama, T.; Yuyama, K. I.; Masuhara, H. Laser Trapping Chemistry: From Polymer Assembly to Amino Acid Crystallization. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (11), 1946–1954. <https://doi.org/10.1021/ar300161g>.

- (60) Chen, J. J. K.; Yuyama, K. ichi; Sugiyama, T.; Masuhara, H. Bubble Generation and Molecular Crystallization at Solution Surface by Intense Continuous-Wave Laser Irradiation. *Appl. Phys. Express* **2018**, *11* (8). <https://doi.org/10.7567/APEX.11.085502>.
- (61) Sugiyama, T.; Masuhara, H. Laser-Induced Crystallization and Crystal Growth. *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6* (11), 2878–2889. <https://doi.org/10.1002/asia.201100105>.
- (62) Königer, A.; Köhler, W. Optical Funneling and Trapping of Gold Colloids in Convergent Laser Beams. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4400–4409. <https://doi.org/10.1021/nn301080a>.
- (63) Kudo, T.; Wang, S. F.; Yuyama, K. I.; Masuhara, H. Optical Trapping-Formed Colloidal Assembly with Horns Extended to the Outside of a Focus through Light Propagation. *Nano Lett.* **2016**, *16* (5), 3058–3062. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00123>.
- (64) Wu, M. Y.; Ling, D. X.; Ling, L.; Li, W.; Li, Y. Q. Stable Optical Trapping and Sensitive Characterization of Nanostructures Using Standing-Wave Raman Tweezers. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (February), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep42930>.
- (65) Xu, Z.; Song, W.; Crozier, K. B. Direct Particle Tracking Observation and Brownian Dynamics Simulations of a Single Nanoparticle Optically Trapped by a Plasmonic Nanoaperture. *ACS Photonics* **2018**, *5* (7), 2850–2859. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00176>.
- (66) Jiang, Q.; Rogez, B.; Claude, J.-B.; Baffou, G.; Wenger, J. Temperature Measurement in Plasmonic Nanoapertures Used for Optical Trapping. *ACS Photonics* **2019**, *6* (7), 1763–1773. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b00519>.
- (67) Hong, S.; Shim, O.; Kwon, H.; Choi, Y. Autoenhanced Raman Spectroscopy via Plasmonic Trapping for Molecular Sensing. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (15), 7633–7638. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01451>.
- (68) Toshimitsu, M.; Matsumura, Y.; Shoji, T.; Kitamura, N.; Takase, M.; Murakoshi, K.; Yamauchi, H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Nobuhiro, A.; et al. Metallic-Nanostructure-Enhanced Optical Trapping of Flexible Polymer Chains in Aqueous Solution as Revealed by Confocal Fluorescence Microspectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (27), 14610–14618. <https://doi.org/10.1021/jp305247a>.
- (69) Shoji, T.; Saitoh, J.; Kitamura, N.; Nagasawa, F.; Murakoshi, K.; Yamauchi,

- H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Ishihara, H.; Tsuboi, Y. Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous-Wave or Femtosecond-Pulsed near-Infrared Laser Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (17), 6643–6648. <https://doi.org/10.1021/ja401657j>.
- (70) Shoji, T.; Tsuboi, Y. Plasmonic Optical Tweezers toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (17), 2957–2967. <https://doi.org/10.1021/jz501231h>.
- (71) Shoji, T.; Tsuboi, Y. Plasmonic Optical Trapping of Soft Nanomaterials Such as Polymer Chains and DNA: Micro-Patterning Formation. *Opt. Rev.* **2015**, *22* (1), 137–142. <https://doi.org/10.1007/s10043-015-0030-8>.
- (72) Shoji, T.; Sugo, D.; Nagasawa, F.; Murakoshi, K.; Kitamura, N.; Tsuboi, Y. Highly Sensitive Detection of Organic Molecules on the Basis of a Poly(N-Isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (1), 532–537. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04024>.
- (73) Bartkiewicz, S.; Miniewicz, A. Whirl-Enhanced Continuous Wave Laser Trapping of Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (2), 1077–1083. <https://doi.org/10.1039/c4cp04008b>.
- (74) Shoji, T.; Mototsuji, A.; Balčytis, A.; Linklater, D.; Juodkazis, S.; Tsuboi, Y. Optical Tweezing and Binding at High Irradiation Powers on Black-Si. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12470-9>.
- (75) Orlishausen, M.; Köhler, W. Forced Phase Separation by Laser-Heated Gold Nanoparticles in Thermoresponsive Aqueous PNIPAM Polymer Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (25), 8217–8222. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b03689>.
- (76) Nishimura, Y.; Nishida, K.; Yamamoto, Y.; Ito, S.; Tokonami, S.; Iida, T. Control of Submillimeter Phase Transition by Collective Photothermal Effect. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (32), 18799–18804. <https://doi.org/10.1021/jp506405w>.
- (77) Uwada, T.; Fujii, S.; Sugiyama, T.; Usman, A.; Miura, A.; Masuhara, H.; Kanaizuka, K.; Haga, M. A. Glycine Crystallization in Solution by CW Laser-Induced Microbubble on Gold Thin Film Surface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (3), 1158–1163. <https://doi.org/10.1021/am201799b>.
- (78) Zheng, Y.; Liu, H.; Wang, Y.; Zhu, C.; Wang, S.; Cao, J.; Zhu, S.

- Accumulating Microparticles and Direct-Writing Micropatterns Using a Continuous-Wave Laser-Induced Vapor Bubble. *Lab Chip* **2011**, *11* (22), 3816–3820. <https://doi.org/10.1039/c1lc20478e>.
- (79) Lin, L.; Peng, X.; Mao, Z.; Li, W.; Yogeesh, M. N.; Rajeeva, B. B.; Perillo, E. P.; Dunn, A. K.; Akinwande, D.; Zheng, Y. Bubble-Pen Lithography. *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 701–708. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04524>.
- (80) Namura, K.; Nakajima, K.; Suzuki, M. Quasi-Stokeslet Induced by Thermoplasmonic Marangoni Effect around a Water Vapor Microbubble. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (November 2016), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep45776>.
- (81) Winterer, F.; Maier, C. M.; Pernpeintner, C.; Lohmüller, T. Optofluidic Transport and Manipulation of Plasmonic Nanoparticles by Thermocapillary Convection. *Soft Matter* **2018**, *14* (4), 628–634. <https://doi.org/10.1039/c7sm01863k>.
- (82) Setoura, K.; Ito, S.; Miyasaka, H. Stationary Bubble Formation and Marangoni Convection Induced by CW Laser Heating of a Single Gold Nanoparticle. *Nanoscale* **2017**, *9* (2), 719–730. <https://doi.org/10.1039/c6nr07990c>.
- (83) Metwally, K.; Mensah, S.; Baffou, G. Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (51), 28586–28596. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09903>.
- (84) Lombard, J.; Biben, T.; Merabia, S. Threshold for Vapor Nanobubble Generation Around Plasmonic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (28), 15402–15415. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01854>.
- (85) Setoura, K.; Okada, Y.; Hashimoto, S. CW-Laser-Induced Morphological Changes of a Single Gold Nanoparticle on Glass: Observation of Surface Evaporation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (48), 26938–26945. <https://doi.org/10.1039/c4cp03733b>.
- (86) Carlson, M. T.; Green, A. J.; Richardson, H. H. Superheating Water by CW Excitation of Gold Nanodots. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1534–1537. <https://doi.org/10.1021/nl2043503>.
- (87) Vogel, A.; Venugopalan, V. Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (2), 577–644. <https://doi.org/10.1021/cr010379n>.
- (88) Chikazawa, J.; Uwada, T.; Furube, A.; Hashimoto, S. Flow-Induced Transport via Optical Heating of a Single Gold Nanoparticle. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (7), 4512–4522. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11575>.

- (89) Aibara, I.; Katoh, T.; Minamoto, C.; Uwada, T.; Hashimoto, S. Liquid-Liquid Interface Can Promote Micro-Scale Thermal Marangoni Convection in Liquid Binary Mixtures. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (4), 2427–2438. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09208>.
- (90) Bregulla, A. P.; Würger, A.; Günther, K.; Mertig, M.; Cichos, F. Thermo-Osmotic Flow in Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116* (18), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.188303>.
- (91) Fu, L.; Merabia, S.; Joly, L. What Controls Thermo-Osmosis? Molecular Simulations Show the Critical Role of Interfacial Hydrodynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (21), 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.214501>.
- (92) Lou, X.; Yu, N.; Liu, R.; Chen, K.; Yang, M. Dynamics of a Colloidal Particle near a Thermoosmotic Wall under Illumination. *Soft Matter* **2018**, *14* (8), 1319–1326. <https://doi.org/10.1039/c7sm02196h>.
- (93) Yang, M.; Liu, R.; Ye, F.; Chen, K. Mesoscale Simulation of Phoretically Osmotic Boundary Conditions. *Soft Matter* **2017**, *13* (3), 647–657. <https://doi.org/10.1039/c6sm02516a>.
- (94) Gargiulo, J.; Cerrota, S.; Cortés, E.; Violi, I. L.; Stefani, F. D. Connecting Metallic Nanoparticles by Optical Printing. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 1224–1229. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04542>.
- (95) Piazza, R. Thermophoresis: Moving Particles with Thermal Gradients. *Soft Matter* **2008**, *4* (9), 1740–1744. <https://doi.org/10.1039/b805888c>.
- (96) Wang, C.; Liu, X.; Wulf, V.; Va, M.; Fadeev, M.; Willner, I. DNA-Based Hydrogels Loaded with Au Nanoparticles or Au Nanorods: Thermoresponsive Plasmonic Matrices for Shape-Memory, Self-Healing, Controlled Release, and Mechanical Applications. *ACS Nano* **2019**, *13* (3), 3424–3433. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09470>.
- (97) Maeda, T.; Kanda, T.; Yonekura, Y.; Yamamoto, K.; Aoyagi, T. Hydroxylated Poly(N-Isopropylacrylamide) as Functional Thermoresponsive Materials. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (2), 545–549. <https://doi.org/10.1021/bm050829b>.
- (98) Ishikawa, M.; Misawa, H.; Kitamura, N.; Fujisawa, R.; Masuhara, H. Infrared Laser-Induced Photo-Thermal Phase Transition of an Aqueous Poly(N-Isopropylacrylamide) Solution in the Micrometer Dimension. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, pp 59–66. <https://doi.org/10.1246/bcsj.69.59>.
- (99) Plunkett, M. A.; Wang, Z.; Rutland, M. W.; Johannsmann, D. Adsorption of PNIPAM Layers on Hydrophobic Gold Surfaces, Measured in Situ by QCM and SPR. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6837–6844.

- <https://doi.org/10.1021/la034281a>.
- (100) Balu, C.; Delsanti, M.; Guenoun, P.; Monti, F.; Cloitre, M. Colloidal Phase Separation of Concentrated PNIPAm Solutions. *Langmuir* **2007**, *23* (5), 2404–2407. <https://doi.org/10.1021/la0627821>.
 - (101) Malham, I. B.; Bureau, L. Density Effects on Collapse, Compression, and Adhesion of Thermoresponsive Polymer Brushes. *Langmuir* **2010**, *26* (7), 4762–4768. <https://doi.org/10.1021/la9035387>.
 - (102) Balamurugan, S.; Mendez, S.; Balamurugan, S. S.; O'Brien, M. J.; López, G. P. Thermal Response of Poly(N-Isopropylacrylamide) Brushes Probed by Surface Plasmon Resonance. *Langmuir* **2003**, *19* (7), 2545–2549. <https://doi.org/10.1021/la026787j>.
 - (103) Hirokawa, Y.; Okamoto, T.; Kimishima, K.; Jinnai, H.; Koizumi, S.; Aizawa, K.; Hashimoto, T. Sponge-like Heterogeneous Gels: Hierarchical Structures in Poly(N-Isopropylacrylamide) Chemical Gels as Observed by Combined Scattering and Confocal Microscopy Method. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8210–8219. <https://doi.org/10.1021/ma800518t>.
 - (104) Wang, X.; Qiu, X.; Wu, C. Comparison of the Coil-to-Globule and the Globule-to-Coil Transitions of a Single Poly(N-Isopropylacrylamide) Homopolymer Chain in Water. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 2972–2976. <https://doi.org/10.1021/ma971873p>.
 - (105) Bischofberger, I.; Trappe, V. New Aspects in the Phase Behaviour of Poly-N-Isopropyl Acrylamide: Systematic Temperature Dependent Shrinking of PNiPAM Assemblies Well beyond the LCST. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (July), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep15520>.
 - (106) Philipp, M.; Aleksandrova, R.; Müller, U.; Ostermeyer, M.; Sanctuary, R.; Müller-Buschbaum, P.; Krüger, J. K. Molecular versus Macroscopic Perspective on the Demixing Transition of Aqueous PNIPAM Solutions by Studying the Dual Character of the Refractive Index. *Soft Matter* **2014**, *10* (37), 7297–7305. <https://doi.org/10.1039/c4sm01222d>.
 - (107) Wongsuwarn, S.; Vigolo, D.; Cerbino, R.; Howe, A. M.; Vailati, A.; Piazza, R.; Cicutta, P. Giant Thermophoresis of Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgel Particles. *Soft Matter* **2012**, *8* (21), 5857–5863. <https://doi.org/10.1039/c2sm25061f>.
 - (108) Walldal, C.; Wall, S. Coil-to-Globule-Type Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) Adsorbed on Colloidal Silica Particles. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278* (10), 936–945. <https://doi.org/10.1007/s003960000344>.

- (109) Wang, X.; Huang, T.; Law, W. C.; Cheng, C. H.; Tang, C. Y.; Chen, L.; Gong, X.; Liu, Z.; Long, S. Controlled Encapsulation and Release of Substances Based on Temperature and Photoresponsive Nanocapsules. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (5), 3039–3046. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11026>.
- (110) Inoue, H.; Kuwahara, S.; Katayama, K. The Whole Process of Phase Transition and Relaxation of Poly(N-Isopropylacrylamide) Aqueous Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (11), 3814–3819. <https://doi.org/10.1039/c3cp43309a>.
- (111) Garner, B. W.; Cai, T.; Ghosh, S.; Hu, Z.; Neogi, A. Refractive Index Change Due to Volume-Phase Transition in Polyacrylamide Gel Nanospheres for Optoelectronics and Bio-Photonics. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2* (5), 2–5. <https://doi.org/10.1143/APEX.2.057001>.
- (112) Gandhi, A.; Paul, A.; Sen, S. O.; Sen, K. K. Studies on Thermoresponsive Polymers: Phase Behaviour, Drug Delivery and Biomedical Applications. *Asian J. Pharm. Sci.* **2015**, *10* (2), 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.08.010>.
- (113) Wu, C.; Zhou, S. First Observation of the Molten Globule State of a Single Homopolymer Chain. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (14), 3053–3055. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3053>.
- (114) Wu, C.; Wang, X. Globule-to-Coil Transition of a Single Homopolymer Chain in Solution. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (18), 4092–4094. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4092>.
- (115) U, R. P. Temperature-Sensitive Aqueous Microgels. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 1–33.
- (116) Gong, X.; Wu, C.; Ngai, T. Surface Interaction Forces Mediated by Poly(N-Isopropylacrylamide) (PNIPAM) Polymers: Effects of Concentration and Temperature. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288* (10–11), 1167–1172. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2243-5>.
- (117) Zhang, Q.; Hoogenboom, R. Polymers with Upper Critical Solution Temperature Behavior in Alcohol/Water Solvent Mixtures. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *48*, 122–142. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.02.003>.
- (118) Van Durme, K.; Rahier, H.; Van Mele, B. Influence of Additives on the Thermoresponsive Behavior of Polymers in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2005**, *38* (24), 10155–10163. <https://doi.org/10.1021/ma051816t>.
- (119) Afroze, F.; Nies, E.; Berghmans, H. Phase Transitions in the System Poly(N-

- Isopropylacrylamide)/Water and Swelling Behaviour of the Corresponding Networks. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554* (1), 55–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00559-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00559-7).
- (120) Van Durme, K.; Van Assche, G.; Van Mele, B. Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-Isopropylacrylamide)/Water Studied by Modulated Temperature DSC. *Macromolecules* **2004**, *37* (25), 9596–9605. <https://doi.org/10.1021/ma048472b>.
- (121) Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. Å. M. Poly (N -Isopropylacrylamide) Phase Diagrams : Fifty Years of Research Angewandte. **2015**, 15342–15367. <https://doi.org/10.1002/anie.201506663>.
- (122) Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(N-Isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1968**, *2* (8), 1441–1455. <https://doi.org/10.1080/10601326808051910>.
- (123) Molina, M.; Asadian-Birjand, M.; Balach, J.; Bergueiro, J.; Miceli, E.; Calderón, M. Stimuli-Responsive Nanogel Composites and Their Application in Nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (17), 6161–6186. <https://doi.org/10.1039/c5cs00199d>.
- (124) Zhang, Z.; Wang, J.; Nie, X.; Wen, T.; Ji, Y.; Wu, X.; Zhao, Y.; Chen, C. Near Infrared Laser-Induced Targeted Cancer Therapy Using Thermoresponsive Polymer Encapsulated Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (20), 7317–7326. <https://doi.org/10.1021/ja412735p>.
- (125) Wang, F.; Gao, J.; Xiao, J.; Du, J. Dually Gated Polymersomes for Gene Delivery. *Nano Lett.* **2018**, *18* (9), 5562–5568. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01985>.
- (126) Ding, T.; Valev, V. K.; Salmon, A. R.; Forman, C. J.; Smoukov, S. K.; Scherman, O. A.; Frenkel, D.; Baumberg, J. J. Light-Induced Actuating Nanotransducers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113* (20), 5503–5507. <https://doi.org/10.1073/pnas.1524209113>.
- (127) Han, F.; Soeriyadi, A. H.; Vivekchand, S. R. C.; Gooding, J. J. Simple Method for Tuning the Optical Properties of Thermoresponsive Plasmonic Nanogels. **2016**, 5–9. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00222>.
- (128) Contreras-Cáceres, R.; Pacifico, J.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Fernández-Barbero, A.; Liz-Marzán, L. M. Au@pNIPAM Thermosensitive Nanostructures: Control over Shell Cross-Linking, Overall Dimensions, and Core Growth. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (19), 3070–3076. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900481>.

- (129) Singh, N.; Lyon, L. A. Au Nanoparticle Templated Synthesis of PNIPAm Nanogels. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (4), 719–726.
<https://doi.org/10.1021/cm061878d>.
- (130) Zhu, M. Q.; Wang, L. Q.; Exarhos, G. J.; Li, A. D. Q. Thermosensitive Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (9), 2656–2657.
<https://doi.org/10.1021/ja038544z>.
- (131) Iida, R.; Mitomo, H.; Matsuo, Y.; Niikura, K.; Ijio, K. Thermoresponsive Assembly of Gold Nanoparticles Coated with Oligo(Ethylene Glycol) Ligands with an Alkyl Head. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (29), 15846–15854.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11687>.
- (132) Guo, L.; Nie, J.; Du, B.; Peng, Z.; Tesche, B.; Kleinermanns, K. Thermoresponsive Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319* (1), 175–181.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.022>.
- (133) Qi, M.; Li, K.; Zheng, Y.; Rasheed, T.; Zhou, Y. Hyperbranched Multiarm Copolymers with a UCST Phase Transition: Topological Effect and the Mechanism. *Langmuir* **2018**, *34* (9), 3058–3067.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04255>.
- (134) Murphy, S.; Jaber, S.; Ritchie, C.; Karg, M.; Mulvaney, P. Laser Flash Photolysis of Au-PNIPAM Core-Shell Nanoparticles: Dynamics of the Shell Response. *Langmuir* **2016**, *32* (47), 12497–12503.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02781>.
- (135) Mitsuishi, M.; Koishikawa, Y.; Tanaka, H.; Sato, E.; Mikayama, T.; Matsui, J.; Miyashita, T. Nanoscale Actuation of Thermoreversible Polymer Brushes Coupled with Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2007**, *23* (14), 7472–7474. <https://doi.org/10.1021/la701215t>.
- (136) Kusolkamabot, K.; Sae-Ung, P.; Niamnont, N.; Wongravee, K.; Sukwattanasinitt, M.; Hoven, V. P. Poly(N-Isopropylacrylamide)-Stabilized Gold Nanoparticles in Combination with Tricationic Branched Phenylene-Ethynylene Fluorophore for Protein Identification. *Langmuir* **2013**, *29* (39), 12317–12327. <https://doi.org/10.1021/la402139g>.
- (137) Gehan, H.; Fillaud, L.; Chehimi, M. M.; Aubard, J.; Hohenau, A.; Felidj, N.; Mangeney, C. Thermo-Induced Electromagnetic Coupling in Gold/Polymer Hybrid Plasmonic Structures Probed by Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2010**, *4* (11), 6491–6500.
<https://doi.org/10.1021/nn101451q>.

- (138) Kearns, H.; Shand, N. C.; Faulds, K.; Graham, D. Laser Induced SERS Switching Using Plasmonic Heating of PNIPAM Coated HGNS. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (38), 8138–8141. <https://doi.org/10.1039/c5cc01429h>.
- (139) Álvarez-Puebla, R. A.; Contreras-Cáceres, R.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Au@pNIPAM Colloids as Molecular Traps for Surface-Enhanced, Spectroscopic, Ultra-Sensitive Analysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 138–143. <https://doi.org/10.1002/anie.200804059>.
- (140) Cormier, S.; Ding, T.; Turek, V.; Baumberg, J. J. Actuating Single Nano-Oscillators with Light. **2018**, *1701281*, 1–5. <https://doi.org/10.1002/adom.201701281>.
- (141) Ding, T.; Rüttiger, C.; Zheng, X.; Benz, F.; Ohadi, H.; Vandenbosch, G. A. E.; Moshchalkov, V. V.; Gallei, M.; Baumberg, J. J. Fast Dynamic Color Switching in Temperature-Responsive Plasmonic Films. **2016**, 877–882. <https://doi.org/10.1002/adom.201600094>.
- (142) Herrmann, J. F.; Kretschmer, F.; Hoeppener, S.; Höppener, C.; Schubert, U. S. Ordered Arrangement and Optical Properties of Silica-Stabilized Gold Nanoparticle – PNIPAM Core – Satellite Clusters for Sensitive Raman Detection. **2017**, *1701095*, 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.201701095>.
- (143) Orlishausen, M.; Köhler, W. Competition between Phase Transition and Thermophoretic Expansion of a Transient Poly(N-Isopropylacrylamide) Network. *Eur. Phys. J. E* **2016**, *39* (10), 1–8. <https://doi.org/10.1140/epje/i2016-16098-1>.
- (144) Gehan, H.; Mangeney, C.; Aubard, J.; Lévi, G.; Hohenau, A.; Krenn, J. R.; Lacaze, E.; Féridj, N. Design and Optical Properties of Active Polymer-Coated Plasmonic Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (8), 926–931. <https://doi.org/10.1021/jz200272r>.
- (145) Ding, T.; Rudrum, A. W.; Herrmann, L. O.; Turek, V.; Baumberg, J. J. Polymer-Assisted Self-Assembly of Gold Nanoparticle Monolayers and Their Dynamical Switching. *Nanoscale* **2016**, *8* (35), 15864–15869. <https://doi.org/10.1039/c6nr05199e>.
- (146) Honda, M.; Saito, Y.; Smith, N. I.; Fujita, K.; Kawata, S. Nanoscale Heating of Laser Irradiated Single Gold Nanoparticles in Liquid. *Opt. Express* **2011**, *19* (13), 12375. <https://doi.org/10.1364/oe.19.012375>.
- (147) Ding, T.; Mertens, J.; Sigle, D. O.; Baumberg, J. J. Capillary-Force-Assisted Optical Tuning of Coupled Plasmons. **2015**, 6457–6461. <https://doi.org/10.1002/adma.201503292>.

- (148) Kawano, T.; Niidome, Y.; Mori, T.; Katayama, Y.; Niidome, T. PNIPAM Gel-Coated Gold Nanorods for Targeted Delivery Responding to a near-Infrared Laser. *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20* (2), 209–212.
<https://doi.org/10.1021/bc800480k>.
- (149) Li, F.; Gao, Q.; Yang, M.; Guo, W. Regulation of Catalytic DNA Activities with Thermosensitive Gold Nanoparticle Surfaces. *Langmuir* **2018**, *34* (49), 14932–14939. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02149>.
- (150) Uehara, N.; Numanami, Y. Fabrication of Thermoresponsive Near-Infrared Fluorescent Gold Nanocomposites and Their Thermal Manipulation. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *247*, 188–196.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.004>.
- (151) Gupta, S.; Agrawal, M.; Uhlmann, P.; Simon, F.; Stamm, M. Poly(n-Isopropyl Acrylamide)-Gold Nanoassemblies on Macroscopic Surfaces: Fabrication, Characterization, and Application. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (2), 504–509.
<https://doi.org/10.1021/cm9031336>.
- (152) Wang, W.; Lawrence, J. J.; Bu, W.; Zhang, H.; Vaknin, D. Two-Dimensional Crystallization of Poly(N-Isopropylacrylamide)-Capped Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2018**, *34* (28), 8374–8378.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01042>.
- (153) Vasudevan, S. A.; Rauh, A.; Kröger, M.; Karg, M.; Isa, L. Dynamics and Wetting Behavior of Core-Shell Soft Particles at a Fluid-Fluid Interface. *Langmuir* **2018**, *34* (50), 15370–15382.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03048>.
- (154) Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. Thermosensitivity of Aqueous Solutions of Poly(N,N-Diethylacrylamide). *Macromolecules* **1999**, *32* (4), 1260–1263. <https://doi.org/10.1021/ma981171f>.
- (155) Bradley, C.; Jalili, N.; Nett, S. K.; Chu, L.; Förch, R.; Gutmann, J. S.; Berger, R. Response Characteristics of Thermoresponsive Polymers Using Nanomechanical Cantilever Sensors. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (16), 1339–1345. <https://doi.org/10.1002/macp.200900081>.
- (156) Garcia, M. A. Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles : M A Garcia To Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles : Fundamentals And. *Phys. D Appl. Phys.* **2011**, *44* (28), 283001.
- (157) Briggs, R. M.; Grandidier, J.; Burgos, S. P.; Feigenbaum, E.; Atwater, H. A. Efficient Coupling between Dielectric-Loaded Plasmonic and Silicon Photonic Waveguides. *Nano Lett.* **2010**, *10* (12), 4851–4857.

- <https://doi.org/10.1021/nl1024529>.
- (158) Leosson, K.; Nikolajsen, T.; Boltasseva, A.; Bozhevolnyi, S. I. Long-Range Surface Plasmon Polariton Nanowire Waveguides for Device Applications. *Opt. Express* **2006**, *14* (1), 314. <https://doi.org/10.1364/opex.14.000314>.
 - (159) Wahsheh, R. A.; Lu, Z.; Abushagur, M. A. G. Nanoplasmonic Couplers and Splitters. *Opt. Express* **2009**, *17* (21), 19033. <https://doi.org/10.1364/oe.17.019033>.
 - (160) Ji, L.; Sun, X.; He, G.; Liu, Y.; Wang, X.; Yi, Y.; Chen, C.; Wang, F.; Zhang, D. Surface Plasmon Resonance Refractive Index Sensor Based on Ultraviolet Bleached Polymer Waveguide. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *244*, 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.006>.
 - (161) Maji, P. S.; Shukla, M. K.; Das, R. Blood Component Detection Based on Miniaturized Self-Referenced Hybrid Tamm-Plasmon-Polariton Sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 729–734. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.031>.
 - (162) Homola, J. Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377* (3), 528–539. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2101-0>.
 - (163) de Julián Fernández, C.; Manera, M. G.; Pellegrini, G.; Bersani, M.; Mattei, G.; Rella, R.; Vasanelli, L.; Mazzoldi, P. Surface Plasmon Resonance Optical Gas Sensing of Nanostructured ZnO Films. *Sensors Actuators, B Chem.* **2008**, *130* (1), 531–537. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.065>.
 - (164) Phan, Q. H.; Yang, P. M.; Lo, Y. L. Surface Plasmon Resonance Prism Coupler for Gas Sensing Based on Stokes Polarimetry. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *216*, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.050>.
 - (165) Zhu, J.; Ruan, B.; You, Q.; Guo, J.; Dai, X.; Xiang, Y. Terahertz Imaging Sensor Based on the Strong Coupling of Surface Plasmon Polaritons between PVDF and Graphene. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *264*, 398–403. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.181>.
 - (166) Sarkar, P.; Manna, A.; Panda, S.; Maji, B.; Mukhopadhyay, A. K. Effect of Nanoparticle Size to Improvement in Absorption in Plasmonic Solar Cell. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (10), 21225–21231. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.6.522>.
 - (167) Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T. Improved Performance of Amorphous Silicon Solar Cells via Scattering from Surface Plasmon Polaritons in Nearby Metallic Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*

- 2006**, *89* (9), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2336629>.
- (168) Enrichi, F.; Quandt, A.; Righini, G. C. Plasmonic Enhanced Solar Cells: Summary of Possible Strategies and Recent Results. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82* (August 2017), 2433–2439. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.094>.
- (169) Matricardi, C.; Hanske, C.; Garcia-Pomar, J. L.; Langer, J.; Mihi, A.; Liz-Marzán, L. M. Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. *ACS Nano* **2018**, *12* (8), 8531–8539. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04073>.
- (170) Yang, G.; Ivanov, I. N.; Ruther, R. E.; Sacci, R. L.; Subjakova, V.; Hallinan, D. T.; Nanda, J. Electrolyte Solvation Structure at Solid-Liquid Interface Probed by Nanogap Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Nano* **2018**, *12* (10), 10159–10170. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05038>.
- (171) Romano, S.; Zito, G.; Managò, S.; Calafiore, G.; Penzo, E.; Cabrini, S.; De Luca, A. C.; Mocella, V. Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy with an All-Dielectric Metasurface. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (34), 19738–19745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03190>.
- (172) Kosuga, A.; Yamamoto, Y.; Miyai, M.; Matsuzawa, M.; Nishimura, Y.; Hidaka, S.; Yamamoto, K.; Tanaka, S.; Yamamoto, Y.; Tokonami, S.; et al. A High Performance Photothermal Film with Spherical Shell-Type Metallic Nanocomposites for Solar Thermoelectric Conversion. *Nanoscale* **2015**, *7* (17), 7580–7584. <https://doi.org/10.1039/c5nr00943j>.
- (173) Liu, X.; Chen, T.; Song, P.; Zhang, Y.; Xu, W. Single-Molecule Nanocatalysis of Pt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (3), 1746–1752. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11630>.
- (174) Bryant, K.; Ibrahim, G.; Saunders, S. R. Switchable Surfactants for the Preparation of Monodisperse, Supported Nanoparticle Catalysts. *Langmuir* **2017**, *33* (45), 12982–12988. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02983>.
- (175) Mie, G. Beitrage Zur Optik Triiber Medien, Speziell Colloidalen Metallosungen. *Ann. Phys.* **1908**, *25* (3), 377–445.
- (176) Mie, G. Der Elektrische Strom in Ionisierter Luft in Einem Ebenen Kondensator. *Ann. Phys.* **1904**, *318* (5), 857–889.
- (177) Mayer, K. M.; Hafner, J. H.; Antigen, A. À. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. **2011**, 3828–3857.
- (178) Mayaergoyz D, I. Plasmon Resonances in Nanoparticles. *World Sci. Ser. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *6*, 1–26.

- (179) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379.
- (180) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121* (3048), 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- (181) Jeanmaire, D. L.; Duyn, R. P. VAN. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part1. Heterocyclic. *J. Electroanal Chem.* **1977**, *84*, 1.
- (182) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (15), 5215–5217. <https://doi.org/10.1021/ja00457a071>.
- (183) Radziuk, D.; Moehwald, H. Highly Effective Hot Spots for SERS Signatures of Live Fibroblasts. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 6115–6126. <https://doi.org/10.1039/c4nr00594e>.
- (184) Langer, J.; Jimenez de Aberasturi, D.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; et al. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>.
- (185) Setoura, K.; Okada, Y.; Werner, D.; Hashimoto, S. Observation of Nanoscale Cooling Effects by Substrates and the Surrounding Media for Single Gold Nanoparticles under CW-Laser Illumination. *ACS Nano* **2013**, *7* (9), 7874–7885. <https://doi.org/10.1021/nn402863s>.
- (186) Abdussamie, N. Navier-Stokes Solutions for Flow and Transport in Realistic Porous Media. In *Proceedings of the COMSOL Conference*; 2010; pp 1–5. <https://doi.org/10.1029/2002WR001583>.
- (187) Govorov, A. O.; Richardson, H. H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. *Nano Today* **2007**, *2* (1), 30–38. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70017-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70017-8).
- (188) Kametani, S.; Sekine, S.; Ohkubo, T.; Hirano, T.; Ute, K.; Cheng, H. N.; Asakura, T. NMR Studies of Water Dynamics during Sol-to-Gel Transition of Poly (N-Isopropylacrylamide) in Concentrated Aqueous Solution. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *109*, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.063>.
- (189) Hashimoto, C.; Ushiki, H. Graphical Analysis for Gel Morphology. III. Gel Size and Temperature Effects on the Volume Phase Transition of Gels. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (4), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.2137700>.
- (190) Miyazaki, H.; Kataoka, K. Preparation of Polyacrylamide Derivatives Showing Thermo-Reversible Coacervate Formation and Their Potential

- Application to Two-Phase Separation Processes. *Polymer (Guildf)* **1996**, *37* (4), 681–685. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)83156-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)83156-9).
- (191) Yin, X.; Stöver, H. D. H. Hydrogel Microspheres by Thermally Induced Coacervation of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-Co-Glycidyl Methacrylate) Aqueous Solutions. *Macromolecules* **2003**, *36* (26), 9817–9822. <https://doi.org/10.1021/ma034809i>.
- (192) Tsuboi, Y.; Nishino, M.; Sasaki, T.; Kitamura, N. Poly(N-Isopropylacrylamide) Microparticles Produced by Radiation Pressure of a Focused Laser Beam: A Structural Analysis by Confocal Raman Microspectroscopy Combined with a Laser-Trapping Technique. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (15), 7033–7039. <https://doi.org/10.1021/jp044894b>.
- (193) Shoji, T.; Nohara, R.; Kitamura, N.; Tsuboi, Y. Analytica Chimica Acta A Method for an Approximate Determination of a Polymer-Rich-Domain Concentration in Phase-Separated Poly (N -Isopropylacrylamide) Aqueous Solution by Means of Confocal Raman Microspectroscopy Combined with Optical Tweezers. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *854*, 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.11.001>.
- (194) Maeda, Y.; Nakamura, T.; Ikeda, I. Change in Solvation of Poly(N,N-Diethylacrylamide) during Phase Transition in Aqueous Solutions as Observed by IR Spectroscopy. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 10172–10177. <https://doi.org/10.1021/ma020945w>.
- (195) Matsumoto, M.; Asoh, T.; Shoji, T.; Nishiyama, T.; Horibe, H.; Katsumoto, Y.; Tsuboi, Y. Formation of a Single Poly(N,N-Diethylacrylamide) Micro-Droplet in Water by Coupling of Photothermal Effects and an Optical Force. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1220* (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1220/1/012034>.
- (196) Keerl, M.; Smirnovas, V.; Winter, R.; Richtering, W. Interplay between Hydrogen Bonding and Macromolecular Architecture Leading to Unusual Phase Behavior in Thermosensitive. **2008**, 338–341. <https://doi.org/10.1002/anie.200703728>.
- (197) Kita, R.; Wiegand, S. Soret Coefficient of Poly(N-Isopropylacrylamide)/Water in the Vicinity of Coil-Globule Transition Temperature. **2005**, 4554–4556. <https://doi.org/10.1021/ma050526+>.
- (198) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Iwai, K. Molecular Assembling by the Radiation Pressure of a Focused Laser Beam: Poly(N-Isopropylacrylamide) in Aqueous Solution. *Langmuir* **1997**, *13* (3), 414–419. <https://doi.org/10.1021/la9606308>.

- (199) Urban, A. S.; Carretero-Palacios, S.; Lutich, A. A.; Lohmüller, T.; Feldmann, J.; Jäckel, F. Optical Trapping and Manipulation of Plasmonic Nanoparticles: Fundamentals, Applications, and Perspectives. *Nanoscale* **2014**, *6* (9), 4458–4474. <https://doi.org/10.1039/c3nr06617g>.
- (200) Gargiulo, J.; Violi, I. L.; Cerrota, S.; Chvátal, L.; Cortés, E.; Perassi, E. M.; Diaz, F.; Zemánek, P.; Stefani, F. D. Accuracy and Mechanistic Details of Optical Printing of Single Au and Ag Nanoparticles. *ACS Nano* **2017**, *11* (10), 9678–9688. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04136>.
- (201) Valuckas, V.; Paniagua-Domínguez, R.; Maimaiti, A.; Patra, P. P.; Wong, S. K.; Verre, R.; Käll, M.; Kuznetsov, A. I. Fabrication of Monodisperse Colloids of Resonant Spherical Silicon Nanoparticles: Applications in Optical Trapping and Printing. *ACS Photonics* **2019**, *6* (8), 2141–2148. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00722>.
- (202) Violi, I. L.; Gargiulo, J.; Von Bilderling, C.; Cortés, E.; Stefani, F. D. Light-Induced Polarization-Directed Growth of Optically Printed Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2016**, *16* (10), 6529–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03174>.
- (203) Setoura K, Okada Y, Werner D, H. S. Observation of Nanoscale Cooling Effects by Substrates and the Surrounding Media for Single Gold Illumination. *ACS Nano* **2013**, *7* (9), 7874–7885.
- (204) Ray, B.; Isobe, Y.; Morioka, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Synthesis of Isotactic Poly(N-Isopropylacrylamide) by RAFT Polymerization in the Presence of Lewis Acid. *Macromolecules* **2003**, *36* (3), 543–545. <https://doi.org/10.1021/ma0257595>.
- (205) Carattino, A.; Caldarola, M.; Orrit, M. Gold Nanoparticles as Absolute Nanothermometers. *Nano Lett.* **2018**, *18* (2), 874–880. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04145>.
- (206) Duhr, S.; Arduini, S.; Braun, D. Thermophoresis of DNA Determined by Microfluidic Fluorescence. *Eur. Phys. J. E* **2004**, *15* (3), 277–286. <https://doi.org/10.1140/epje/i2004-10073-5>.
- (207) Kudo, T.; Yang, S. J.; Masuhara, H. A Single Large Assembly with Dynamically Fluctuating Swarms of Gold Nanoparticles Formed by Trapping Laser. *Nano Lett.* **2018**, *18* (9), 5846–5853. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02519>.
- (208) Yan, Z.; Shah, R. A.; Chado, G.; Gray, S. K.; Pelton, M.; Scherer, N. F. Guiding Spatial Arrangements of Silver Nanoparticles by Optical Binding

- Interactions in Shaped Light Fields. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1790–1802.
<https://doi.org/10.1021/nn3059407>.
- (209) Yan, Z.; Gray, S. K.; Scherer, N. F. Potential Energy Surfaces and Reaction Pathways for Light-Mediated Self-Organization of Metal Nanoparticle Clusters. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (May), 1–7.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4751>.
- (210) Demergis, V.; Florin, E. L. Ultrastrong Optical Binding of Metallic Nanoparticles. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5756–5760.
<https://doi.org/10.1021/nl303035p>.
- (211) Lin, L.; Wang, M.; Peng, X.; Lissek, E. N.; Mao, Z.; Scarabelli, L.; Adkins, E.; Coskun, S.; Unalan, H. E.; Korgel, B. A.; et al. Opto-Thermoelectric Nanotweezers - Supplementary Information. *Nat. Photonics* **2018**, *12* (4).
<https://doi.org/10.1038/s41566-018-0134-3>.
- (212) Li, J.; Hill, E. H.; Lin, L.; Zheng, Y. Optical Nanoprinting of Colloidal Particles and Functional Structures. *ACS Nano* **2019**, *13* (4), 3783–3795.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01034>.
- (213) Ito, S.; Sugiyama, T.; Toitani, N.; Katayama, G.; Miyasaka, H. Application of Fluorescence Correlation Spectroscopy to the Measurement of Local Temperature in Solutions under Optical Trapping Condition. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (9), 2365–2371. <https://doi.org/10.1021/jp0651561>.
- (214) Tsierkezos, N. G.; Molinou, I. E. Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 989–993. <https://doi.org/10.1177/1103308806065816>.
- (215) Oyanagi, Y.; Matsumoto, M. Viscosity of Moderately Concentrated Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol. *J. Colloid Sci.* **1962**, *17* (5), 426–438.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(62\)90054-5](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90054-5).
- (216) Milewska, A.; Szydłowski, J.; Rebelo, L. P. N. Viscosity and Ultrasonic Studies of Poly(N-Isopropylacrylamide)-Water Solutions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41* (11), 1219–1233. <https://doi.org/10.1002/polb.10469>.
- (217) Itoh, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. Direct Demonstration of Environment-Sensitive Surface Plasmon Resonance Band in Single Gold Nanoparticles. **2002**, *41* (1), 76–78. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.L76>.
- (218) Zhang, J.; Guo, J.; Mou, F.; Guan, J. Light-Controlled Swarming and Assembly of Colloidal Particles. *Micromachines* **2018**, *9* (2), 1–18.
<https://doi.org/10.3390/mi9020088>.
- (219) Zeppieri, S.; Rodríguez, J.; López De Ramos, A. L. Interfacial Tension of

Alkane + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46* (5), 1086–1088.
<https://doi.org/10.1021/je000245r>.

謝辞

本研究において、お世話になりました方々にこの場を借りてお礼を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、多大かつ綿密なご指導、ご鞭撻をいただきました徳島大学大学院教授 古部昭広 先生に心より深く感謝いたします。

本論文の審査にあたり、ご指導いただきました徳島大学大学院教授 原口雅宣 先生ならびに本大学教授 右手浩一 教授に心より深く感謝いたします。

日々の研究生活において有益かつ的確なご助言、ご提案を下さいました本大学准教授 柳谷伸一郎 先生、本大学講師 コインカー・パンカジ・マドゥカー 先生ならびに本大学助教 片山哲郎 先生に深く感謝いたします。

研究者としての道とさらなる成長の場を提供いただき、本研究を進めるにあたり、多大なるご指導、ご鞭撻をいただきました群馬工業専門学校特命教授 橋本修一 先生に心より深く感謝いたします。

本論文の 3.6 節の熱応答性高分子の重合の研究にあたり、ご指導いただきました徳島大学大学院准教授 平野朋広 先生ならびに本大学助教 丹羽実輝 先生に深く感謝いたします。

本論文の 3.7 節の光トラッピングの研究にあたり、ご準備と多大なるご指導をいただきました台湾国立交通大学教授 増原宏 先生、本大学教授 杉山輝樹 先生ならびに本学助教 工藤哲弘 先生に深謝の意を表します。

そして、他大学にも関わらず数値計算やラマンスペクトル測定において定期的にご指導いただきました城西大学理学部准教授 宇和田貴之 先生に深く感謝いたします。

ご多忙な中、熱心な実験指導をいただきました徳島大学総合技術センター 菅野智士 氏ならびに堀内加奈 氏に深く感謝いたします。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり、ご協力いただいた徳島大学古部研究室の皆さまに深く感謝申し上げます。

本研究は徳島大学大学院先端技術科学教育部より日亜特別待遇奨学金を受けて実施したものです。長期にわたってご支援くださいました日亜化学工業株式会社 様に心より感謝申し上げます。

付録 1 数値シミュレーション(COMSOL)

FEM で用いたパラメータを Table A.1 に示す。

Table A.1 The parameter employed FEM calculation

Reference temperature for material properties	293 [K]
Particle radius	50 [nm]
Absorption cross section	1.83125×10^{-14} [m ²]
FWHM	1 [μm]
Volume of gold nanoparticle	5.236×10^{-22} [m ³]
Fluid density	1.038×10^3 [kg m ⁻³]
Glass	
Density	2510 [kg m ⁻³]
Heat capacity at constant pressure	820 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Electrical conductivity	1×10^{-14} [S m ⁻¹]
Relative permittivity	4.2
Dynamic viscosity	1×10^8 [Pa s]
Ration of specific heats	1
Refractive index, real part	1.52
Refractive index, imaginary part	0
Sapphire	
Density	3980 [kg m ⁻³]
Thermal conductivity	41 [W m ⁻¹ K ⁻¹]
Heat capacity at constant pressure	820 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Electrical conductivity	1×10^{-14} [S m ⁻¹]
Relative permittivity	4.2
Dynamic viscosity	1×10^8 [Pa s]
Ration of specific heats	1
Refractive index, real part	1.77
Refractive index, imaginary part	0
Gold	

Density	19300 [kg m ⁻³]
Heat capacity at constant pressure	131 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Thermal conductivity	318 [W m ⁻¹ K ⁻¹]
Material (PNIPAM)	
Refractive index, real part	1.52
Refractive index, imaginary part	0

水の動的粘性 η 、一定圧における熱容量 C_p 、密度 ρ 、熱伝導率 κ_{water} 、音速 cs は温度によって変化するため、以下の式を用いて計算した。

273.15 < T < 413.15 のとき

$$\eta = 1.3799566804 - 0.021224019151T + 1.3604562827 \times 10^{-4}T^2 - 4.6454090319 \times 10^{-7}T^3 + 8.9042735735 \times 10^{-10}T^4 - 9.0790692686 \times 10^{-13}T^5 + 3.8457331488 \times 10^{-16}T^6 \quad (\text{A-2})$$

413.15 < T < 553.75 のとき

$$\eta = 0.00401235783 - 2.10746715 \times 10^{-5}T + 3.85772275 \times 10^{-8}T^2 - 2.39730284 \times 10^{-11}T^3 \quad (\text{A-3})$$

273.15 < T < 553.75 のとき

$$C_p = 12010.1471 - 80.4072879 \times T + 0.309866854T^2 - 5.38186884 \times 10^{-4}T^3 + 3.62536437 \times 10^{-7}T^4 \quad (\text{A-4})$$

273.15 < T < 553.75 のとき

$$\rho = 838.466135 + 1.40050603T - 0.0030112376T^2 + 3.71822313 \times 10^{-7}T^3 \quad (\text{A-5})$$

273.15 < T < 553.75 のとき

$$\kappa_{\text{water}} = -0.869083936 + 0.00894880345T - 1.58366345 \times 10^{-5}T^2 + 7.97543259 \times 10^{-9}T^3 \quad (\text{A-6})$$

ガラスの熱伝導率 κ_{glass} 、音速 cs はそれぞれ以下の Table A.2、Table A.3 の数値を入力したデータを用いた。

Table A.2 Thermal conductivity of glass.

Temperature [K]	Thermal conductivity [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
273	0.926
373	1.076
473	1.153
773	1.248

Table A.3 Sound speed parameter.

Temperature [K]	Sound speed [m s^{-1}]
273	1403
278	1427
283	1447
293	1481
303	1507
313	1526
323	1541
333	1552
343	1555
353	1555
363	1550
373	1543

液-液界面が存在するときは界面張力が発生する。本実験系では、PNIPAM または PDEA の液滴とその溶液の界面で界面張力が発生するが、そのような系の温度に対する界面張力が報告されている論文は発見できなかった。ドデカン-水系の界面張力は報告されていた²¹⁹ ため、そちらを用いて近似した。

付録2 レーザー強度の算出方法

ここでは 2.5 節の式(2-5-6)で示された I_p (CW レーザーのピークパワー密度)の算出方法について記述する。 I_p は以下の式で求まる。

$$I_p = \frac{PT(2.3546)^2}{2\pi(FWHM)^2} \quad (B-1)$$

$$I_p = \frac{2PT}{\pi w_0^2} \quad (B-2)$$

ここで、 P はパワーメーターで測定したレーザー強度の値を、 T は透過率を、 w_0 はレーザーのビーム半径を表している。透過率を求めるときは、顕微鏡に入る直前のレーザー強度(P_{in})と対物レンズを通した後のレーザー強度(P_{out})を強度ごとにプロットしたときの傾きで求めた。実際に求めたときのグラフを Fig. B.1a に示す。黒線が対物レンズを通さなかったとき、赤線が 40 倍の対物レンズを通したとき、青線が 60 倍の対物レンズを通したときのグラフとなっている。実験では対物 60 倍を用いたので、そのときの傾き T は 0.682 となっている。つまり、顕微鏡に入る直前のレーザー強度の 68.2%が対物レンズを通っていることを表している。

以前はレーザースポット径を画像から測定していた。しかし、この方法は画像の解像度が低いことやシャッタースピードやゲインを変更することでスポット径が変わることが問題である。そこで、今回はレーザー照射による金ナノ粒子のラマンスペクトル測定によって、レーザースポット径を見積もった。まず、水中に浸漬したガラス基板上の金ナノ粒子の中心に 488 nm のレーザーを照射した。その照射位置を 0 μm 、その位置から右に動かした場合を正、左に動かした場合を負と定義した。そのときのラマンスペクトルを測定した。このときハロゲンランプは照射しなかった。露光時間 0.1 秒、積算回数 10 回で測定した。次に、電動ステージのコントローラーの数値を見ながら 0.1 μm 動かして再度ラマンスペクトルを測定した。1 μm までは 0.1 μm ずつ、3 μm までは 0.4 μm ずつずらしてラマンスペクトルを測定した。測定範囲は -3 μm から 3 μm までである。そのとき測定したラマンスペクトルを Fig. B.1b に示す。488 nm 付近に強いピークと 588 nm 付近にピークが観察された。488 nm 付近のピークは 488 nm のレーザーの光を検出しており、588 nm 付近のピークは水のラマンスペクトルと考えられる。488 nm 付近のピークの積分を求めることで、測定位置におけるレーザー光の検出強度を求めることができる。そこで、測定位置における 488 nm 付近のピークの積分値をグラフにまとめたものが Fig. B.1c である。Fig. B.1c は 1.5 mW のレーザー照射強度で測定し

たときの結果を示す。ここで、Fig. B.1c のようなプロファイルのフィッティングのピーク位置を $(0, y_p)$ とするとレーザーのスポット径 d は以下の式で与えられる。

$$y_p \times \frac{1}{e^2} = y_e \quad (\text{B-3})$$

$$d = x_{e1} - x_{e2} \quad (x_{e1} > 0, x_{e2} < 0) \quad (\text{B-4})$$

ここで、 y 座標が y_e となる点を (x_{e1}, y_e) 、 (x_{e2}, y_e) とおく $(x_{e1} > 0, x_{e2} < 0)$ 。

また、 $y_{half} = y_p/2$ とおき、 y 座標が y_{half} となる点を (x_{half1}, y_{half}) 、 (x_{half2}, y_{half}) とおく $(x_{half1} > 0, x_{half2} < 0)$ 。このときFWHMは以下の式で表される。

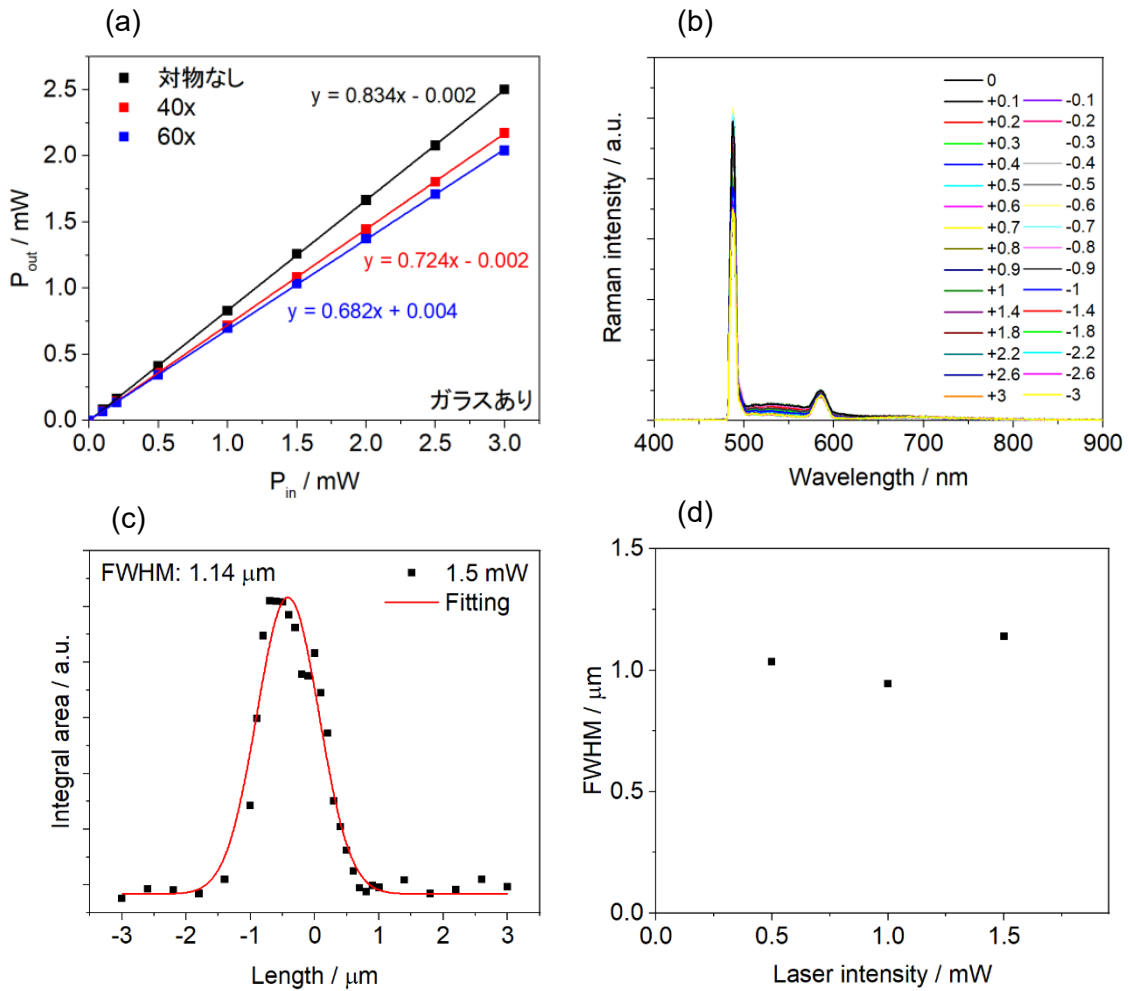


Figure B.1 (a) Laser power through objective lens as a function of laser power before incoming microscopy. (b) Raman spectra of a Au NP by irradiating 488 nm laser at 1.5 mW. (c) Gaussian profile of 488 nm laser at 1.5 mW. (d) Laser spot diameter as a function of laser power through objective lens.

$$\text{FWHM} = x_{half1} - x_{half2} \quad (\text{B-5})$$

つまり、FWHM は測定したレーザースポット径の半値全幅を表す。以上から、式(B-5)を用いると Fig. B.1c の FWHM は $1.14 \mu\text{m}$ とわかった。このように、あるレーザ強度に対して FWHM を見積もることができるので、レーザ強度に対するその FWHM を測定した結果が Fig. B.1d である。この結果から、レーザ強度に関係なく FWHM はほぼ $1 \mu\text{m}$ であることがわかった。したがって、本研究では FWHM を $1 \mu\text{m}$ として式(B-1)に代入してピークパワー密度を求めた。

付録3 脱気方法

バブルの発生による影響を避けるため、サンプル溶液を脱気して実験した。真空ポンプ(GVD-165A, ULVAC-KIKO CO., LTD.)を用いて真空ラインを脱気した。サンプル管にサンプル溶液を入れてサンプル管の口にグリースを塗り、真空ラインと合体させた。サンプル管を液体窒素に入れてサンプル溶液を凍結させた後、真空ラインのコックを開けてサンプル管内を脱気した。この作業を3回繰り返し、脱気したサンプル溶液を作製した。脱気したサンプルはどれくらいの時間脱気の効果が続くのか調べるために時間分解発光測定を行った(Fig. C.1a)。時間分解発光測定においてルテニウム錯体水溶液(0.5 mM)を用いた。測定時間は最初の3分は30秒ごと、3分から10分までは1分ごと、10分から60分までは10分ごと、60分から120分は30分ごと、それ以降は1時間ごとに測定を行った。時間分解発光測定によって溶存酸素量を測定した。以下の式を用いて溶存酸素濃度を算出した。

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_q[O_2]} \quad (C-1)$$

ここで、 τ は水中におけるルテニウム錯体の発光寿命、 k_f は水中のルテニウム錯体の発光速度定数、 k_q は水中の酸素・ルテニウム錯体二分子の消光係数、 $[O_2]$ は水中の溶存酸素濃度である。文献値より、 $k_f = 3.4 \times 10^{-9} [M^{-1}s^{-1}]$ 、 $k_q = 688 [s^{-1}]$ であることがわかっているため溶存酸素濃度を算出できる。さらに、酸素の量は空気の20%であると近似するとサンプル溶液の空気の溶存量を見積もることができる。これによって得られた結

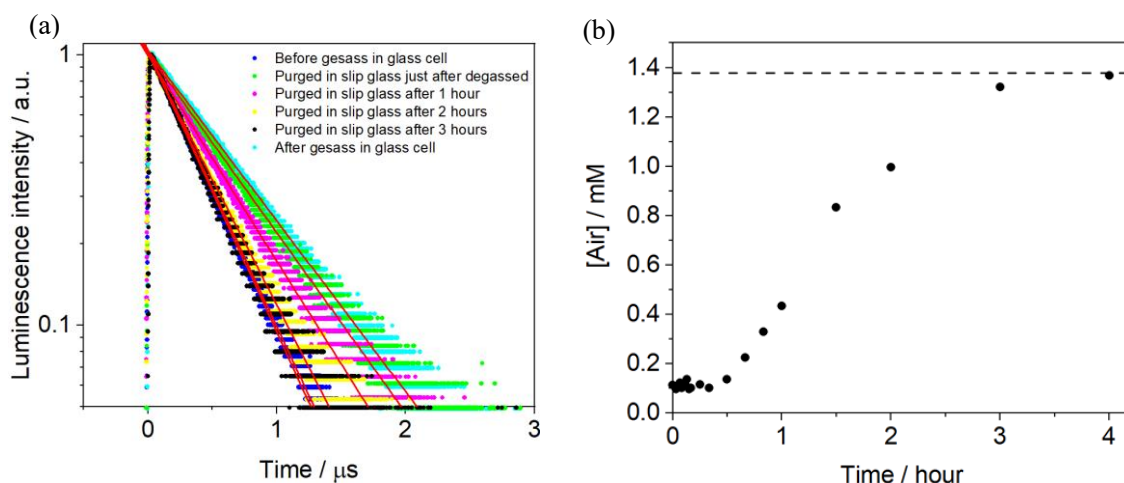


Figure C.1 (a) Luminescent lifetime measurement of a sample before and after degassed. (b) Amount of dissolved air in our sample as a function of time. Broken line means amount of dissolved air before degassed.

果が Fig. C.1b である。破線は脱気前の空気溶存量を示す。Fig. C.1b の結果から、脱気をしてから 4 時間後には元に戻っている。したがって脱気は 4 時間くらい経過すると効果がなくなるといえる。本研究では脱気をして 1 時間以内には観察を終えているため、十分に脱気された状態で観察できている。

ただし、脱気した実験結果は暗視野顕微画像で観察した液滴成長のデータと Fig. 3.10 と 3.13 のデータのみである。なぜなら、脱気することによって溶媒である水がわずかに蒸発し、サンプル濃度が脱気前後で変化してしまうからである。脱気前後でサンプル管の重さを測定すれば脱気による水の蒸発量がわかると思っていたが、サンプル管に塗られたグリースの量も脱気前後で変化してしまうため水の蒸発量が測定できなかった。したがって、脱気後の水溶液の正確な濃度が算出できないため、それを避けるために他の実験では脱気しなかった。

参考文献

- (1) Reynolds, E. W.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. Viscosity and Temperature Effects on the Rate of Oxygen Quenching of Tris-(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). *J. Fluoresc.* 2013, **23**, 237-241.

研究業績一覧

研究論文（査読あり）

1. Aibara, I.; Mukai, S.; Hashimoto, S.

Plasmonic-Heating-Induced Nanoscale Phase Separation of Free Poly (*N*-isopropylacrylamide) Molecules.

J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (31), 17745–17752. (July 11, 2016) Impact factor: 4.536

2. Aibara, I.; Chikazawa, J.; Uwada, T.; Hashimoto, S.

Localized Phase Separation of Thermoresponsive Polymers Induced by Plasmonic Heating,

J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (40), 22496–22507. (September 19, 2017) Impact factor: 4.484

3. Aibara, I.; Katoh, T.; Minamoto, C.; Uwada, T.; Hashimoto, S.

Single Gold Nanoparticle-Heating-Induced Microdroplet Formation via Phase Separation of Binary Mixtures,

J. Phys. Chem. C, 2020, 124 (4), 2427-2438. (December 12, 2019)

4. Aibara, I.; Huang, C.; Kudo, T.; Bresolí-Obach, R.; Hofkens, J.; Furube, A.; Masuhara, H.

Dynamic coupling of optically evolved assembly and swarming of gold nanoparticles with photothermal local phase separation of polymer solution,

J. Phys. Chem. C, 2020, 124 (30), 16604-16615. (June 30, 2020)

国際会議（口頭発表）

1. Aibara, I.; Mukai, S.; Hashimoto, S.

Plasmonic-Heating-Induced Phase Separation and Accumulation of Poly (*N*-isopropylacrylamide) around a Single Gold Nanoparticle (D2-2-B5),

9th Asian & Oceanian Photochemistry Conference, Nanyang Technological University, Singapore (December 6, 2016).

2. Aibara, I.; Chikazawa, J.; Hashimoto, S.

Raman Spectroscopic Study on Plasmonic Heating-Induced Phase Separation of

Thermoresponsive Polymers (Y06), International Conference of Layers, Films and Membranes for Green, Environmental and Biomedical Sciences, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan (May 14, 2018).

3. Osaka, Y.; Aibara, I.; Mukai, S.; Hashimoto, S.

Plasmonic-heating-induced nanofabrication using gold nanoparticles,
Molecular Plasmonics Jena, Germany (May 19, 2017)

4. Hashimoto, S.; Osaka, Y.; Aibara, I.

Plasmonic-heating-induced molecular drive and nanofabrication (L26),
Photothermal effects in plasmonics 2018, Porquerolles island, France (June 29, 2018)

国際会議（ポスター発表）

3. Aibara, I.; Kurokawa, Y.; Furube A.; Hashimoto, S.

Optical-Heating Induced Formation of Polymer Droplet Surrounding a Gold Nanoparticle
(Mon-53),
10th Asian Photochemistry Conference, Taipei, Taiwan (December 17, 2018).

国内会議（口頭発表）

1. 相原 一生・向井 真也・橋本 修一

単一金ナノ粒子のレーザー加熱によるポリ N-イソプロピルアクリルアミドの相分離と
集積(1D11),
2016 年 光化学討論会, 2016 年 9 月 6 日, 東京大学駒場第一キャンパス（東京都）

2. 近澤 淳一・相原 一生・橋本 修一

プラズモン加熱によるポリマーの相分離挙動と解析(2B5-17),
日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス（横浜市）

3. 相原 一生・近澤 淳一・宇和田 貴之・橋本 修一

暗視野微画像および散乱スペクトル計測を用いたプラズモン加熱による熱応答性高分子
の相分離挙動の観測(3C01), 2017 年光化学討論会, 2017 年 9 月 6 日, 東北大学青葉山
キャンパス（仙台市）

4. 相原 一生・近澤 淳一・橋本 修一

金ナノ粒子の光加熱による熱応答性高分子の相分離の Raman スペクトルによる観察
(3E4-11),
日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 22 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス（船橋
市）

5. 相原 一生・池田 優也・宇和田 貴之・古部 昭広・橋本 修一

プラズモン加熱による液-液相分離の観測と機構解明(1D20),
2018 光化学討論会, 2018 年 9 月 5 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス (西宮市)

6. 相原 一生・工藤 哲弘・古部 昭広・橋本 修一・増原 宏
PNIPAM の相分離を伴う金ナノ粒子のレーザー捕捉堆積(2I2-44),
日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 17 日, 甲南大学岡本キャンパス (神戸市)

国内会議 (ポスター発表)

7. 近澤 淳一・相原 一生・宇和田 貴之・橋本 修一
暗視野顕微分光による金ナノ粒子周囲での poly(vinyl methyl ether)の相分離の解明
(2P68),
2017 年光化学討論会, 2017 年 9 月 5 日, 東北大学青葉山キャンパス (仙台市)

8. 相原 一生・古部 昭広・橋本 修一・増原 宏
金ナノ粒子の光熱変換を利用した熱応答性高分子の光操作(3P083),
2019 光化学討論会, 2019 年 9 月 12 日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)

研究会等

1. 相原 一生・橋本 修一,
単一金ナノ粒子のレーザー加熱によるポリ N-イソプロピルアクリルアミドの相分離.
第 4 回 TIA ナノグリーン・サマースクール ポスター発表、2016 年 8 月 29 日, 筑波大
学 (つくば市) .

2. 相原 一生・大坂 勇基
プラズモン加熱を用いたナノファブリケーション
社会産業理工学研究交流会 2017, 2019 年 9 月 19 日, 徳島大学(徳島市)

3. Issei Aibara
Plasmonic-heating-induced phase separation (No.20)
未来博士3分間コンペティション2017 3分間で未来を拓く！プレゼンテーショ
ン(英語部門), 2017年11月25日, 東広島芸術文化ホール くらら 小ホール(東
広島市)

4. 相原 一生
マイクロ気液、液液界面の熱キャピラリー現象を用いた光捕捉
社会産業理工学研究交流会 2019, 2019 年 9 月 27 日, 徳島大学(徳島市)